

**JEFERSON FERREIRA DE DEUS**

**DISPOSITIVOS POLIMÉRICOS EMISSORES DE LUZ BRANCA**

**Tese apresentada como requisito parcial  
à obtenção de grau de Doutor. Área de  
concentração: Engenharia e Ciências dos  
Materiais – Programa de Pós – Graduação  
em Engenharia – PIPE. Setor de  
Tecnologia – Universidade Federal do  
Paraná.**

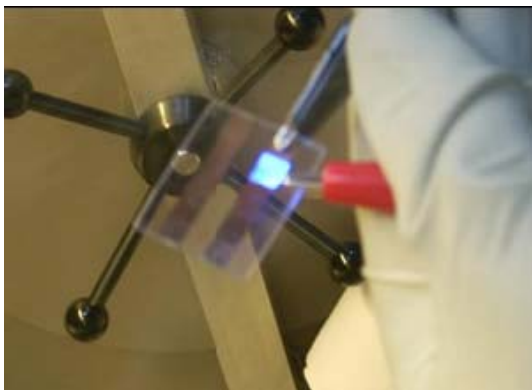
**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Leni Akcelrud**

**CURITIBA**

**2008**

CNPq - Sala de Imprensa

## **Dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos**



Fotografia de um LED aceso, resultado dos estudos desta tese.

Os polímeros são materiais formados por uma macromolécula constituída de pequenos segmentos que se repetem por milhares de vezes formando uma longa cadeia, tendo como exemplos mais comuns os plásticos.

Mas os materiais estudados pelo IMMP têm propriedades muito distintas da dos plásticos em geral. “Os materiais com os quais trabalhamos conduzem mais eletricidade e alguns são luminescentes, ou seja, emitem luz quando excitados eletricamente ou por outra fonte luminosa. Nossas pesquisas são voltadas ao estudo dessas propriedades não usuais nos polímeros, e outros sistemas orgânicos, e à aplicação desses materiais em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos”, explica Yvonne Mascarenhas, pesquisadora 1A do CNPq.

A utilização de materiais orgânicos em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos vêm sendo objeto de pesquisa há quase 20 anos e, mais recentemente, começaram a se formar as primeiras indústrias no mundo. O IMMP vem contribuindo para que o Brasil faça parte dos países produtores dessa nova indústria eletrônica, atuando na transferência dos conhecimentos acadêmicos para as empresas do setor.

<http://www.cnpq.br/saladeimprensa/noticias/2007/0906e.htm> 25/9/2007 00h34min:52s

Dedico a todos que me conduziram no processo do conhecimento e principalmente no processo do autoconhecimento.

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, SER SUPREMO, BOM E JUSTO, nunca me deixou só, mesmo naqueles momentos que tudo parecia sem sentido.

Aos ESPÍRITOS de LUZ que sempre me conduzem.

A Professora Doutora Leni Akcelrud, minha orientadora neste processo evolutivo.

A minha Família e amigos que contribuíram ao longo da minha formação pessoal e profissional.

A Professora Doutora Teresa Dib Zambon Atvars e ao seu grupo de pesquisa do Instituto de Química da Unicamp.

Ao amigo Gregório Faria pelo empenho na construção e caracterização dos LEDs na USP – São Carlos.

Ao Ali Cirpan pela ajuda na caracterização dos LEDs na UMASS.

Ao Zihua Xu pela ajuda na caracterização dos LEDs na UTK.

Ao amigo Eduardo Yamazaki pelos esforços na caracterização fotofísica das composições poliméricas no Instituto de Química da Unicamp.

Aos amigos do LAPPS, pelas contribuições obtidas nas palestras e conversas informais.

Aos amigos da UTFPR.

A coordenação e aos professores do Programa Interdisciplinar de Pós Graduação de Engenharia – PIPE.

*“Sonhos não morrem, apenas adormecem na alma da gente”.*

Chico Xavier

*“Penso noventa e nove vezes e nada descubro; deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio – e eis que a verdade me é revelada”.*

Albert Einstein

*“Para entender o coração e a mente de uma pessoa, não olhe para o que ela já conseguiu, mas para o que ela aspira”.*

Gibran Khalil Gibran

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xiv
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS .....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	4
2.1. Materiais orgânicos – sistemas $\pi$ conjugados .....	4
2.2. Espectroscopia eletrônica .....	10
2.2.1. Processos fotofísicos .....	11
2.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção.....	12
2.2.3. Espectroscopia eletrônica de emissão .....	13
2.2.3.1. Processos intramoleculares .....	14
2.2.3.2. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência .....	17
2.2.3.3. Rendimento quântico .....	18
2.2.3.4. Processos intermoleculares .....	19
2.2.3.5. Agregados e excímeros .....	22
2.3. Transferência de energia .....	23
2.3.1. Transferência de energia – mecanismo de Förster .....	24
2.3.2. Transferência de energia – mecanismo de Dexter.....	26
2.3.3 Transferência radiativa de energia .....	27
2.4. Propriedades dos dispositivos eletroluminescentes .....	28
2.4.1. Injeção e transporte de portadores de carga.....	29
2.4.2. Transporte eletrônico – tunelamento.....	31
2.4.3. Processos de condução em dispositivos orgânicos .....	33
2.4.4. Arquitetura dos dispositivos .....	38
2.4.5. Emissão de luz branca .....	39
2.4.6. Aproximações para obter luz branca em sistemas orgânicos .....	41
2.4.6.1. Sistema doador - aceptor .....	41
2.4.6.2. Estrutura em multicamadas.....	42
2.4.6.3. LEDs brancos baseados na emissão de exciplexo/excímero .....	43
3. JUSTIFICATIVA .....	45

4. OBJETIVOS .....	46
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1. Espectros de absorção (UV-vis).....	47
5.2. Espectros de fluorescência .....	47
5.3. Emissão de fluorescência resolvida no tempo .....	47
5.4. Espectroscopia no estado estacionário e microscopia de fluorescência.....	48
5.5. Espectros de eletroluminescência e curvas jxV e LxV .....	48
5.6. Solventes - polímeros - moléculas orgânicas.....	49
5.7. Procedimentos experimentais .....	50
5.7.1. Limpeza substrato .....	50
5.7.2. Confeção dos substratos para os dispositivos .....	50
5.7.3. Construção dos LEDs .....	51
5.7.3.1. LEDs construídos na UMASS – Universidade de Massachusetts.....	51
5.7.3.2. LEDs construídos na UTK – Universidade do Tennessee .....	51
5.7.3.3. LEDs construídos na USP – Universidade de São Paulo – São Carlos	52
5.7.4. Coordenadas CIE.....	53
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
6.1. Experiências preliminares .....	54
6.2. Estudo fotofísico dos componentes puros.....	77
6.2.1. Rendimento quântico – solução $10^{-5}$ molar .....	77
6.2.2. Eletroluminescência do Lapps10 [poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil)].....	78
6.2.3. Eletroluminescência do Lapps16 [poli(9,9'-n-dihexil-2,7 fluorenodil vinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)].....	79
6.3. Foto e eletroluminescência das composições.....	79
6.3.1. Caracterização dos LEDs.....	79
JF 01 – Lapps16:MEH-PPV (100:3).....	79
JF 02 – Lapps10:MEH-PPV (100:0,5).....	81
JF03 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,4:0,1).....	82
JF04 - Lapps10:Lapps16:DCM (100:0,01:0,04) .....	84
JF05 – Lapps10:DCM:Complexo de európio (100:0,04:0,01) .....	85
JF06 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,10:0,10) .....	87
JF07 – Lapps10:MEH-PPV (100:0,6).....	89
JF08 – Lapps10:MEH-PPV:Complexo de európio (100:0,10:0,20).....	90

JF09 – Lapps10:MEH-PPV:DCM (100:0,10:0,01).....	91
JF10 – Lapps10:Lapps16:Alq3 (100:0,05:0,05) .....	93
JF11 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,1:0,5) .....	94
JF12 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,2:0,5) .....	95
6.3.2. Caracterização de novas composições utilizadas nos LEDs .....	97
6.3.2.1. Caracterização foto física das composições .....	98
Lapps10 (puro).....	100
JF13 – Lapps10:DCM:Complexo de európio (100: 0,04: 0,06) .....	100
JF 14 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,01:0,20) .....	104
JF 15 – Lapps10:MEH-PPV:DCM (100:0,49:0,02).....	108
JF 16 – Lapps10:Lapps16 (100:10) .....	111
JF 17 – Lapps10:PMMA-co-PMMANT:Lapps16:MEH-PPV(100:40:0,01:0,20) .....	114
6.4. Fluorescência resolvida no tempo.....	118
7. CONCLUSÕES .....	122
8. TRABALHOS FUTUROS .....	125
9. REFERÊNCIAS.....	126



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do poliacetileno. ....	2
Figura 2: Orbitais híbridos do carbono formando as ligações $\sigma$ e $\pi$ . ....	4
Figura 3: Esquema da relaxação de Peierls no poliacetileno. ....	5
Figura 4: A sobreposição dos orbitais $sp^2$ e $p_z$ . ....	6
Figura 5: Molécula de benzeno. ....	6
Figura 6: A sobreposição entre os orbitais $\pi$ e a sobreposição entre os orbitais $\pi^*$ . ....	7
Figura 7: Formação do Homo e Lumo. ....	8
Figura 8: Interações entre os orbitais ligantes. ....	8
Figura 9. Representação dos tipos de classificação dos sólidos por meio das suas propriedades eletrônicas: (a) isolante; (b) semiconductor e (c) condutor. ....	10
Figura 10: Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia. ....	10
Figura 11. Diagrama de Jablonski: fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas. ....	12
Figura 12: Representação de diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais. ....	13
Figura 13 - Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros. ....	15
Figura 14 - Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitados singleto ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ). ....	16
Figura 15: Ilustração de banda excimérica: localiza-se a maiores comprimentos de onda em comparação com a do monômero, tem perfil alargado e não apresenta estrutura vibracional. ....	21
Figura 16: Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado formado no estado eletrônico fundamental. ....	22
Figura 17: Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada. ....	23
Figura 18: Ilustração da sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceptor. ....	24
Figura 19: Esquemas dos processos de transferência de energia tipo Förster e tipo Dexter. ....	26
Figura 20: (a) Desordem nos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. $W$ é a diferença energética entre estados e $R$ é a distância entre estados. (b) Modelo de estrutura de bandas representada por distribuições gaussianas de estados. ....	33
Figura 21: (a) Distribuição desordenada dos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). ....	34
Figura 22: (a) Estrutura dispositivo monocamada tipo “sanduíche” eletrodo/semiconductor/eletrodo. (b) Comparação das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo. ....	34
Figura 23: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo fora do equilíbrio térmico. Na figura. ....	35
Figura 24: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para a injeção de	

elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira.....	36
Figura 25: Esquema de um dispositivo eletroluminescente.....	38
Figura 26: Diagrama de cromaticidade - Commission Internationale de l'Éclairage – 1931.....	40
Figura 27: Estruturas dos materiais orgânicos emissores utilizados nesta tese. ....	49
Figura 28: Estrutura dos LEDs fabricados na USP – São Carlos.....	53
Figura 29: Espectros de absorção e emissão dos materiais inicialmente estudados nesta tese, (a) PVK, (b) Lapps 10 - PDHF, (c) PMMA-co-PMMA, (d) Alq 3, (e) Lapps 16 - PDHFPPV, (f) DCM, (g) Rubreno, (h) MEH-PPV, (i) Complexo de Európio.....	56
Figura 30: Sobreposição dos espectros de emissão e absorção dos vários materiais utilizados nesta tese.....	58
Figura 31: Espectros de emissão de soluções ( $10^{-5}$ molar) de composições com diferentes proporções de Lapps10 e Lapps16.....	59
Figura 32: Espectros de emissão dos filmes das composições com diferentes proporções de Lapps10 e Lapps16. (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:4, (d) 2:1 e (e) 4:1.....	60
Figura 33: Emissão de fluorescência do Lapps 10, soluções em clorofórmio com concentrações $10^{-8}$ , $10^{-7}$ , $10^{-6}$ , $10^{-5}$ , $10^{-4}$ molar e estado sólido. ....	61
Figura 34: Emissão de fluorescência Lapps16 – soluções $10^{-8}$ até $10^{-4}$ molar em clorofórmio e estado sólido. ....	61
Figura 35: Espectros de emissão de soluções ( $10^{-5}$ molar). (a, b, c e d) Lapps16:DCM, (e e f) Lapps10:Lapps16:DCM.....	63
Figura 36: Espectros de emissão das misturas em solução $10^{-5}$ molar de Lapps10:Lapps16:DCM nas proporções 3:6:20, 6:6:20 e 8:6:20 e as respectivas coordenadas CIE (0,36 ; 0,35) (0,22 ; 0,38) (0,23;0,38). ....	63
Figura 37: Espectros de emissão concentrações contendo Lapps10:Lapps16:rubreno .....	66
Figura 38: Espectros de emissão de combinações contendo Lapps16, Alq3, rubreno e complexo de európio.....	68
Figura 39: Espectros de emissão soluções $10^{-5}$ molar contendo Lapps10, Lapps16, rubreno e complexo de európio. ....	69
Figura 40: Espectros de fotoluminescência das misturas contendo Lapps10: Lapps16: DCM.....	71
Figura 41: Sobreposições dos espectros mostrados na figura 40.....	73
Figura 42: Espectros de fotoluminescência das misturas contendo Lapps10, Lapps16 e MEH-PPV. ....	76
Figura 43: Os espectros de fotoluminescência e as respectivas coordenadas CIE das concentrações otimizadas contendo Lapps10, Lapps16 e MEH-PPV. ....	77
Figura 44: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência do Lapps10, configuração do dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/Lapps10/Ca/Al).....	78
Figura 45: Espectro de (a) fotoluminescência e (b) eletroluminescência <sup>26</sup> do Lapps16, configuração do dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/Lapps16/Ca). ....	79
Figura 46: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF01.....	80

Figura 47: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF01 .....	80
Figura 48: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF02.....	81
Figura 49: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF02 .....	82
Figura 50: Espectros de emissão do MEH-PPV. ....	82
Figura 51: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF03.....	83
Figura 52: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF03. ....	83
Figura 53: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF03.....	84
Figura 54: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF04. ....	84
Figura 55: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF05.....	85
Figura 56: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF05. ....	86
Figura 57: Espectros de fotoluminescência das composições JF02, JF03, JF04 e JF05 .....	86
Figura 58: Espectros de eletroluminescência das composições JF02, JF03, JF04 e JF05 .....	87
Figura 59: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF06.....	88
Figura 60: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF06. ....	88
Figura 61: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF07.....	89
Figura 62: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF07. ....	90
Figura 63: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF08.....	91
Figura 64: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF08. ....	91
Figura 65: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF09.....	92
Figura 66: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF09. ....	92
Figura 67: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF10.....	93
Figura 68: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF10. ....	93
Figura 69: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF11.....	94
Figura 70: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF11. ....	95
Figura 71: Espectro de fotoluminescência, eletroluminescência e coordenadas da composição CIE JF12.....	96
Figura 72: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF12. ....	96

Figura 73: Espectros de fotoluminescência das diversas composições.....	97
Figura 74: Espectros de eletroluminescência das diversas composições.....	97
Figura 75: Espectros de absorção das amostras em solução $10^{-5}$ molar em clorofórmio. ....	98
Figura 76: Espectro de absorção das amostras em filme.....	98
Figura 77: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar.....	99
Figura 78: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em filme.....	100
Figura 79: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar e filme do Lapps10. ....	100
Figura 80: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar e filme do JF13.....	101
Figura 81: Espectro de eletroluminescência da composição JF13 em dispositivo simples. ....	101
Figura 82: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF13 .....	102
Figura 83: Espectro de eletroluminescência da composição JF13 no dispositivo e a curva de coordenadas CIE.....	103
Figura 84: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF13 .....	103
Figura 85: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF13.....	104
Figura 86: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar e filme do JF14.....	104
Figura 87: Espectro de eletroluminescência da composição JF14 em dispositivo simples. ....	105
Figura 88: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF14. ....	105
Figura 89: Espectro de eletroluminescência da composição JF14 no dispositivo com camada transportadora, e o gráfico das coordenadas CIE. ....	106
Figura 90: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF14. ....	107
Figura 91: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF14.....	107
Figura 92: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar e filme da composição JF15. ....	108
Figura 93: Espectro de eletroluminescência da composição JF15 em dispositivo simples. ....	108
Figura 94: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF15. ....	109
Figura 95: Espectro de eletroluminescência da composição JF15 no dispositivo e a curva de coordenadas CIE.....	109
Figura 96: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF15. ....	110
Figura 97: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF15.....	110
Figura 98: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução e filme do JF16. ....	111

Figura 99: Espectro de eletroluminescência da composição JF16 obtida no LED simples. ....	111
Figura 100: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF16. ....	112
Figura 101: Espectro de eletroluminescência da composição JF16 no dispositivo com camada de PEDOT:PSS. ....	112
Figura 102: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF16. ....	113
Figura 103: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF16. ....	113
Figura 104: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380nm$ ) em solução $10^{-5}$ molar e filme da JF17. ....	114
Figura 105: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 obtida através do LED simples. ....	115
Figura 106: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF17. ....	115
Figura 107: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 no dispositivo feito na USP-São Carlos. ....	116
Figura 108: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF17. ....	116
Figura 109: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF17. ....	117
Figura 110: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF17/BUTIL-PBD/AL. ....	117
Figura 111: Curvas de luminância e densidade de corrente do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF17/BUTIL-PBD/AL. ....	118
Figura 112: Localização das coordenadas CIE dos LEDs com emissão de luz branca. ....	123

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estruturas químicas e bandas de energia proibida (gap) de alguns polímeros conjugados. .	9
Tabela 2: Rendimento quântico .....	77
Tabela 3: Decaimento de fluorescência, $\tau$ (ns) (Solução $10^{-5}$ molar) .....	119
Tabela 4: Decaimento de fluorescência, $\tau$ (ns) (Filme).....	120

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

LAPPS – Laboratório de Síntese de Polímeros Paulo Scarpa  
UTK – Universidade do Tennessee – Knoxville – USA  
UMASS – Universidade de Massachusetts – Amherst – USA  
USP – Universidade de São Paulo  
OLED – Organic Polymeric Light Emission Diodos  
WOLED – White Organic Light Emission Diodos  
LUMO – Orbital molecular de menor energia desocupado  
HOMO – Orbital molecular de maior energia ocupado  
gap – Lacuna energética entre HOMO e LUMO, banda proibida  
EL – eletroluminescência  
PL – fotoluminescência  
eV – elétron-volt  
CIE – Commission Internationale de l'Éclairage  
UV-vis – ultravioleta – visível  
CI – conversão interna  
CIS – cruzamento intersistema  
SCLC – corrente limitada por carga espacial  
PA – Poliacetileno  
PTV – Poli(2,5 – tiofenovinileno)  
PT – Polítiofeno  
PPP – Poli(p-fenileno)  
Pani – Polianilina  
Lapps 10 – PDHF – Poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil)  
Lapps 16 – PDHFPPV – Poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)  
MEHPPV – Poli[(2-metóxi,5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno]  
DCM – 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(p-dimetil-aminostiril)-4H-pirano  
PVK – Polivinilcarbazol  
PMMA-co-PMMANT – Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de 9 etil antracênico)  
Eu – európio  
Alq3 – tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio  
PEDOT – Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)  
PSS – Poli(estireno) sulfonado  
ITO – óxido de índio estanho  
 $\sigma$ ,  $\pi$  – orbitais moleculares ligantes

$\sigma^*, \pi^*$  – orbitais moleculares anti-ligantes  
 $\sigma \rightarrow \sigma^* - \pi \rightarrow \pi^*$  – transições entre orbitais moleculares  
 $L_{\max}$  – luminância máxima  
 $\lambda_{\text{abs}}$  – comprimento de onda de absorção  
 $\lambda_{\text{EL}}$  – comprimento de onda de emissão eletroluminescente  
 $\lambda_{\text{em}}$  – comprimento de onda de emissão  
 $S_n$  – estado singleto  
 $T_n$  – estado tripleto  
 $A$  – molécula no estado eletrônico fundamental  
 $A^*$  – molécula no estado eletrônico excitado  
 $D^*$  – molécula doadora excitada  
 $A$  – molécula aceptora  
 $M$  – cromóforo isolado  
 $[MM]$  – dímero  
 $[MM]^*$  – dímero excitado  
 $\Phi_F$  – rendimento de fluorescência  
 $I_F$  – intensidade de fluorescência  
 $k$  – constante de proporcionalidade  
 $\Phi_A$  – rendimento quântico  
 $R_0$  – raio de Förster  
 $R$  – distância entre cromóforos  
 $\tau$  - tempo de decaimento  
 $\nu$  – frequência  
 $V_{\text{intr}}$  – diferença de potencial intrínseca  
 $E_{\text{intr}}$  – campo elétrico intrínseco  
 $V_{\text{apl}}$  – potencial aplicado  
 $h$  – constante de Planck  
 $\varphi$  – função trabalho  
 $\chi$  – eletroafinidade  
 $E_g$  – lacuna de energia



## RESUMO

A utilização de polímeros conjugados como material ativo nos diodos emissores de luz apresenta várias vantagens em relação aos materiais inorgânicos. Entre estas vantagens pode-se citar a possibilidade de filmes flexíveis com boas propriedades mecânicas, que permite o recobrimento de grandes áreas. As respostas espectrais podem ser ajustadas por meio de modificações sintéticas, pelo uso de copolímeros, blendas e processos de dopagens. Estes ajustes permitem o controle da cor de emissão e a eficiência luminosa dos dispositivos.

Neste trabalho foi realizado o estudo sobre as principais características físico-químicas de polímeros eletroluminescentes procurando combinar e utilizar materiais orgânicos para o desenvolvimento de dispositivos orgânicos emissores de luz branca.

Para tanto são apresentados os resultados deste estudo que envolve a fabricação e a caracterização dos dispositivos orgânicos emissores de luz baseados em mistura física de componentes emissores no azul, no verde e no vermelho.

Inicialmente foi realizado um estudo para a escolha dos melhores componentes para o sistema polimérico. Foram analisados espectros de absorção UV-vis e espectros de fotoluminescência, observando a ocorrência das sobreposições dos espectros de absorção dos dopantes com o espectro de emissão da matriz, fator importante para o estudo de transferência de energia.

Em seguida foi realizado um estudo do efeito da concentração dos dopantes no perfil do espectro de emissão. Foram analisadas misturas em solução e no estado sólido. Após a escolha dos componentes dos sistemas poliméricos, foi feito o estudo da eletroluminescência.

Os espectros de eletroluminescência podem ser controlados por meio da concentração dos dopantes e da arquitetura dos dispositivos. Estas alterações melhoraram a injeção de portadores de carga, aumentando a probabilidade de formação de éxcitons na matriz e nos dopantes, possibilitando a construção dos dispositivos emissores de luz branca.

## ABSTRACT

The use of conjugated polymers as active materials in the fabrication of light-emitting diodes presents some important advantages when compared with the conventional inorganic materials. Among those are the possibilities of the manufacture of flexible films with good mechanical properties, allowing the development of displays with large surface area. The spectral responses of electroluminescent polymer systems can be adjusted by synthetic modifications of the materials involved and /or by the use of copolymers, doping systems and blends. These strategies enable the control of the color emitted by the devices. In this work a study on electroluminescent polymer blends was carried out in order to find the most suitable combination for the development of white light emitting devices (WOLEDs).

The manufacture and the characterization of the devices which were based on a blue emitting polymer matrix, containing a green emitting polymer and a red dye as dispersed phase are presented.

Initially a study was carried out to select the best components for the polymer blends. UV-vis absorption and photoluminescence spectra had been analyzed, observing the occurrence of overlapping between the absorption spectrum of the dispersed emitters with the emission one of the matrix, which is an important factor for the transfer energy process. Then the effect of the concentration of the dispersed materials in the spectral response was investigated, either in solution or in solid form.

After the choice of the blends components the electroluminescence behavior was investigated, leading to the conclusion that the emission spectra could be tuned by controlling the composition of the blends and device architecture. The results enabled the enhancement of the injection and transport of charge carriers, increasing the probability of exciton forming in the matrix as well in the disperse phase and the attainment of the work's goal, which was the fabrication of polymeric white emitting LEDs.

## 1. INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos a respeito das propriedades eletroluminescentes em moléculas orgânicas foram em 1963 com a descoberta da eletroluminescência em cristais de antraceno por Pope *et al*<sup>1,2</sup>. Contudo, os dispositivos com cristais de antraceno necessitavam de elevada tensão de operação e apresentaram baixa eficiência quântica, não despertando maior atenção. Em 1987, C. Tang e S. VanSlyke apresentaram o primeiro dispositivo emissor de luz eficiente baseado em materiais orgânicos funcionando a baixa tensão (menor que 10 V)<sup>3</sup>. O dispositivo foi construído com moléculas conjugadas em duas camadas: uma camada de molécula aromática (derivado de diamina), transportadora de buracos e bloqueadora de elétrons; e outra de molécula fluorescente pertencente à classe dos complexos metálicos, o tris-(8-hidroxiquinoline) alumínio (Alq3), transportador de elétrons e responsável pela emissão do dispositivo. A partir daí foi despertado o interesse em sistemas dopados e condutores para a obtenção de semicondutores conjugados.

Em 1990, outro grande impulso foi dado por Burroughes *et al*<sup>4</sup>, com o desenvolvimento do primeiro dispositivo eficiente emissor de luz baseado em polímeros conjugados<sup>4</sup>. Foi construído um dispositivo utilizando poli(p-fenileno vinileno), que funcionou a uma tensão próxima de 20 V.

A partir deste ano até os dias atuais os materiais orgânicos têm sido objeto de grande investimento em pesquisa tanto no campo acadêmico quanto industrial, com o intuito de substituir, com grandes vantagens, os usuais sólidos inorgânicos nos mais variados ramos da ciência dos materiais. Em especial a indústria de eletrônicos tem sido um dos maiores patrocinadores de pesquisas para o desenvolvimento de sólidos moleculares e polímeros conjugados com propriedades semicondutoras. O uso desses materiais na fabricação de mostradores (*displays*), armazenadores de informação (memória óptica), lasers e óptica não linear prometem impor um grande avanço industrial, em função das vantagens que estes materiais orgânicos apresentam sobre os inorgânicos. As moléculas orgânicas de pequena massa molar têm sido utilizadas na fabricação de dispositivos emissores de luz, apresentando como vantagens a estrutura química bem definida, homogeneidade e facilidade de purificação. No entanto, a cristalização da camada orgânica prejudica a interface do contato com os eletrodos, e os dispositivos normalmente requerem alta tensão de operação para a injeção de cargas. Assim, os materiais poliméricos mostram-se

mais atraentes em virtude de suas características únicas, sendo que pequenas alterações na estrutura da unidade repetitiva resultam em significativas modificações nas propriedades físico-químicas. Diversas aplicações são desta forma acessível, explorando a facilidade de processamento e propriedades mecânicas destes materiais, além de poderem ser misturados, formando sistemas com propriedades específicas. Entre as vantagens dos polímeros podem ser citadas: a possibilidade de fabricação de mostradores flexíveis e de grandes áreas superficiais, maior facilidade no processamento e diminuição dos custos de produção. Seu maior atrativo, no entanto, encontra-se na possibilidade de fabricação de filmes extremamente finos, da ordem de nanômetros, o que não se consegue com nenhum outro material inorgânico com propriedades óticas similares.

Os materiais poliméricos utilizados nos setores tradicionais da indústria os chamados polímeros de engenharia, são eletricamente isolantes, como exemplo o polietileno, o poliestireno, o polipropileno e muitos outros. Com a descoberta das propriedades condutoras do poliacetileno dopado com iodo os polímeros conjugados despertaram grande interesse. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do poliacetileno, é o polímero conjugado de estrutura mais simples, e a descoberta de suas propriedades elétricas levou os pesquisadores Heeger, McDiarmid e Shirakawa a ganharem o prêmio Nobel de Química em 2000.



Figura 1: Representação esquemática do poliacetileno.

Os polímeros conjugados formam uma classe muito importante de materiais eletroativos e fotoativos, e o uso destes polímeros com um sistema de elétrons  $\pi$  delocalizados em dispositivos optoeletrônicos, conhecidos como OLEDs ("Organic Polymeric Light Emission Diodos"), tem crescido desde então<sup>5</sup>. Na atualidade, monitores coloridos na forma de matriz ativa, fabricados com polímeros orgânicos emissores de luz (OLEDs) estão na fronteira de serem comercializados. As razões para o sucesso dos OLEDs devem-se às múltiplas possibilidades estruturais dos compostos químicos utilizáveis, às várias possibilidades de formas de montagem dos dispositivos, aliadas ao alto desempenho e menor custo de produção<sup>6</sup>. Além da tecnologia de exibição, os materiais orgânicos em geral, e poliméricos conjugados

em particular, apresentam um futuro promissor em vários campos. Entre esses novos campos aparecem as novas tecnologias de células solares<sup>7-10</sup>, transistores<sup>11-13</sup>, emissores tipo laser, sistemas de armazenamento e circuitos integrados poliméricos<sup>14-18</sup>. Algumas características elétricas específicas dos materiais orgânicos podem ser utilizadas para construção de dispositivos sem análogo aos semicondutores inorgânicos convencionais. Como exemplo memórias moleculares<sup>19</sup> e osciladores monocamada<sup>20</sup>.

O uso de materiais orgânicos, poliméricos ou não, nos vários tipos de dispositivos tem muitas vantagens. Porém, alguns problemas tecnológicos importantes ainda não estão completamente resolvidos, principalmente relacionados à sua instabilidade química quando comparados com materiais inorgânicos ou organo-metálicos. Entretanto, a possibilidade de mistura física entre componentes permitindo a obtenção de sistemas com diferentes propriedades é, sem dúvida, uma forma atraente para redução de custos de preparação de novos materiais. Essa flexibilidade nas formas de preparação de sistemas é particularmente interessante no caso de polímeros eletroluminescentes para os quais pequenas alterações nas rotas de síntese podem levar a materiais com diferentes estruturas possibilitando os materiais a emitirem em diferentes regiões do espectro eletromagnético<sup>21-23</sup>.

As diferenças nos processos sintéticos podem, também, envolver reações de copolimerização, permitindo a geração de materiais com propriedades projetadas para fornecer dispositivos mais eficientes<sup>15-18</sup>.

Há diversos polímeros conjugados sendo empregados como materiais eletroluminescentes. Entre esses, algumas classes vem sendo mais estudadas, a saber: poli(p-vinilenofenileno)s, poli(fluoreno)s, poli(tiofeno)s, poli(N-vinilcarbazol) e seus derivados, polímeros derivados das fenotiazinas, derivados das triazinas etc<sup>5</sup>.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. Materiais orgânicos – sistemas $\pi$ conjugados

Os materiais orgânicos são constituídos por moléculas cuja estrutura tem como elemento principal o carbono. O átomo de carbono apresenta quatro elétrons de valência, sendo que dois ocupam o orbital s e os outros dois ocupam um orbital p cada um. A capacidade do átomo de carbono hibridizar seus orbitais permite que se formem ligações simples, duplas e triplas com outros átomos. Nesse caso, três tipos de hibridização são possíveis, **(i)** a primeira denominada tipo sp, formando dois orbitais híbridos, mantendo dois elétrons em orbitais p, e é responsável pela ligação tripla, **(ii)** a segunda é do tipo  $sp^2$ , formando três orbitais híbridos, mantendo um elétron no orbital p, responsável pela ligação dupla e **(iii)** a terceira é do tipo  $sp^3$ , formam quatro orbitais híbridos, responsável pela ligação simples.

Os orbitais  $sp^2$  derivam da hibridização entre um orbital s e dois p ( $p_x$  e  $p_y$ ) que formam uma configuração mais estável para o átomo de carbono, acomodando três elétrons. A configuração final é dada por três orbitais  $sp^2$  coplanares (plano xy), formando um ângulo de  $120^\circ$  entre si e um orbital  $p_z$  perpendicular. As ligações carbono-carbono podem então ocorrer pela sobreposição entre orbitais  $sp^2$  (ligações  $\sigma$ ) e pela sobreposição entre orbitais  $p_z$  (ligações  $\pi$ ) conforme ilustrado na figura 2<sup>24-26</sup>.

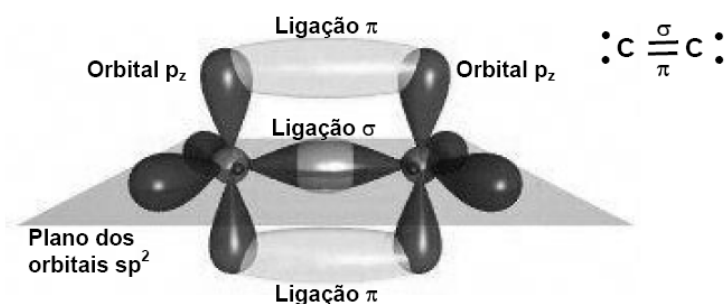


Figura 2: Orbitais híbridos do carbono formando as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ .

Pelo exposto, vemos que cada átomo de carbono pode efetuar ligações duplas com os átomos adjacentes, sendo uma ligação  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ . Se em uma molécula ou em uma cadeia com muitos átomos, a distância entre os átomos

fosse uniforme ao longo de todo o material e ainda se houvesse um número ímpar de elétrons, este material teria um comportamento de caráter metálico, levando a uma banda de energia contínua semi preenchida, o que segundo Peierls<sup>27</sup> não é uma configuração estável. O sistema tende a relaxar para um estado de menor energia, devido ao elétron  $\pi$  desemparelhado.

A sobreposição de dois orbitais leva a um desdobramento da degenerescência energética gerando alternância de ligações simples e duplas ao longo de uma cadeia de átomos de carbono. A consequência desta alternância é a formação de uma banda energética, onde certos valores de energia são proibidos. Esta mudança de estado é denominada de relaxação de Peierls<sup>27</sup> e está representada na Figura 3.

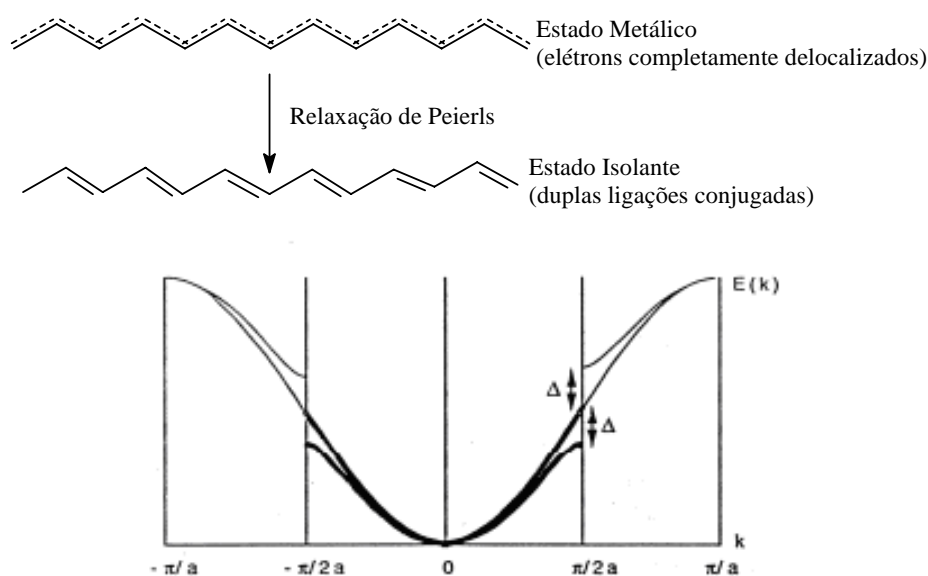


Figura 3: Esquema da relaxação de Peierls no poliacetileno. Em princípio haveria uma delocalização completa dos elétrons  $\pi$ . Mas devido à instabilidade desse sistema, ocorre a alternância de ligações duplas e simples, gerando uma região de energias proibidas<sup>27</sup>.

As cadeias que apresentam a alternância de ligações simples e duplas são denominadas de cadeias conjugadas. A alternância nas distâncias entre os átomos forma um orbital ligante e outro antiligante. Na ligação dupla entre carbonos adjacentes são formados quatro orbitais, os orbitais ligantes  $\sigma$  e  $\pi$  e os orbitais antiligantes  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ . No estado fundamental (menor energia) cada orbital ligante pode comportar dois elétrons com spins opostos, enquanto que os orbitais antiligantes permanecem vazios, apresentando uma configuração mais estável.

A diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia, o orbital sigma ligante ( $\sigma$ ), e o orbital molecular desocupado de menor energia, o orbital sigma antiligante ( $\sigma^*$ ), é grande. Já a diferença de energia entre o orbital  $\pi$  ligante e o orbital  $\pi^*$  antiligante, é bem menor, conforme o esquema apresentado na Figura 4.

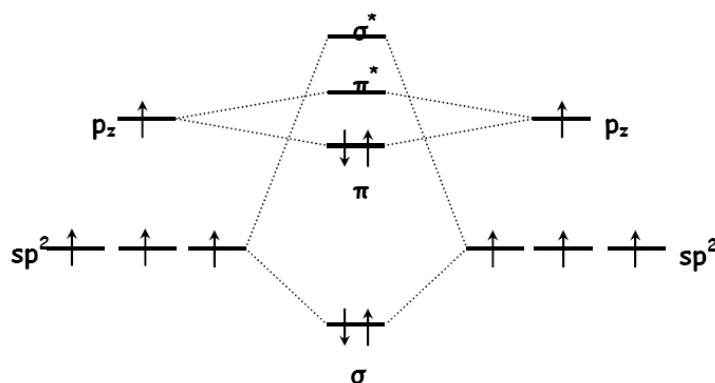


Figura 4: A sobreposição dos orbitais  $sp^2$  e  $p_z$ , que formam a ligação dupla, faz com que ocorra o levantamento da degenerescência dos níveis de energia, formando na molécula resultante dois novos orbitais de dois níveis energéticos cada:  $\sigma - \sigma^*$  e  $\pi - \pi^*$ . As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais<sup>28</sup>.

A diferença energética entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  para o carbono normalmente encontra-se em uma faixa mais favorável à absorção óptica na região visível do espectro eletromagnético. Como a diferença energética dos orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$  é muito maior, as propriedades ópticas são essencialmente governadas pelos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ .

Um sistema conjugado simples, por exemplo, é a molécula de benzeno mostrado na Figura 5, composta por três ligações simples e três ligações duplas.

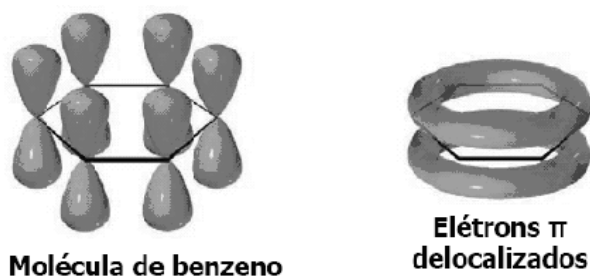


Figura 5: Molécula de benzeno.



Como as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$ , os elétrons das ligações  $\pi$  estão delocalizados no anel aromático, ao contrário dos elétrons das ligações  $\sigma$  que estão localizados entre dois átomos de carbono no estado fundamental. Cada átomo de carbono do benzeno contribui com um nível de energia e a interação entre os orbitais  $\pi$  produz uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelha a uma estrutura de bandas<sup>29</sup>.

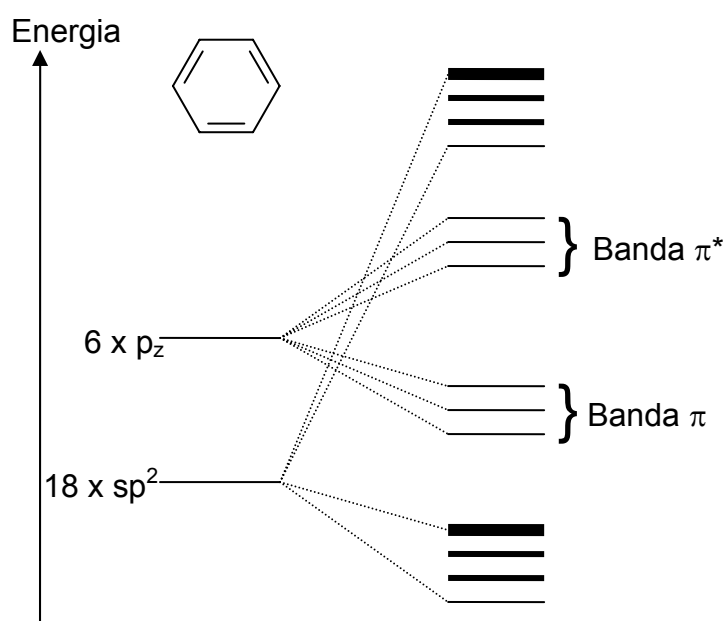


Figura 6: A sobreposição entre os orbitais  $\pi$  e a sobreposição entre os orbitais  $\pi^*$  dos vários átomos de carbono produzem uma distribuição de estados eletrônicos que se assemelham a uma estrutura de bandas.

O nível de energia mais baixo no conjunto de orbitais antiligantes  $\pi^*$ , ou banda  $\pi^*$ , é denominado de LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) e o nível de energia mais alto no conjunto de orbitais ligantes  $\pi$ , ou banda  $\pi$ , é denominado de HOMO (highest occupied molecular orbital).

Aplicando esta análise de orbitais ligantes e antiligantes para uma cadeia polimérica infinita, a interação coulombiana entre os orbitais  $\pi$  fará com que o elétron fique delocalizado na cadeia polimérica, surgindo uma distribuição aproximadamente contínua de estados energéticos, permitindo a aproximação a uma distribuição de bandas de energia. A interação entre os orbitais ligantes  $\pi$  (HOMO) assemelha-se à

banda de valência e a interação entre os orbitais antiligantes  $\pi^*$  (LUMO) assemelha-se à banda de condução dos semicondutores inorgânicos, conforme ilustrado na Figura 7.

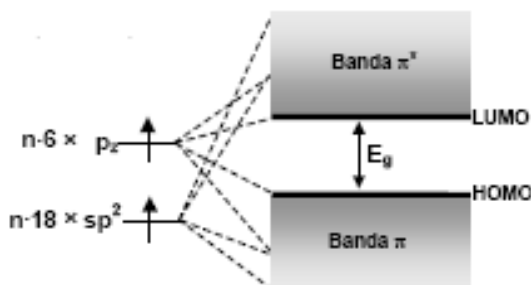


Figura 7: Formação do Homo e Lumo<sup>30</sup>

A Figura 8 representa um sistema idealizado para uma cadeia infinita do polifenilenovinileno (PPV).

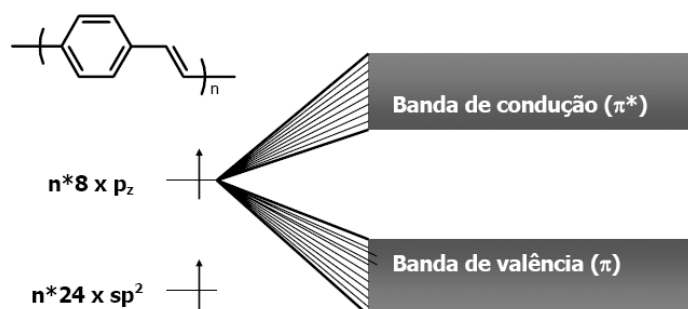
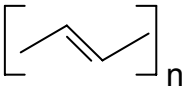
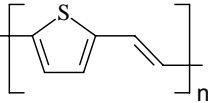
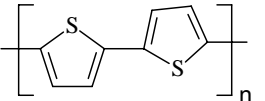
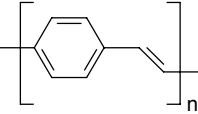
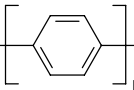
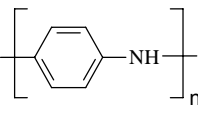


Figura 8: Interações entre os orbitais ligantes resulta em comportamento próximo a uma banda de valência e as interações entre os orbitais antiligantes resulta em comportamento próximo à banda de condução dos semicondutores inorgânicos<sup>30</sup>.

Os orbitais nos átomos ou moléculas adjacentes passam a interagir tão fortemente que os orbitais do sistema são descritos como estendidos sobre a rede inteira de átomos ao invés de localizados sobre um átomo ou molécula específica. A quebra de degenerescência produz um intervalo contínuo de níveis de energia possíveis, formando bandas. O perfil das bandas de energia depende das distâncias interatômicas e da natureza da ligação química. Cada banda representa uma grande quantidade (da ordem do número de átomos envolvidos) de estados eletrônicos permitidos. Entre estas bandas de energias permitidas existe uma região de energia não acessível aos elétrons, denominada de banda ou lacuna de energia proibida,

também conhecida pelo termo inglês “gap” que significa lacuna, intervalo ou distância. Dependendo da ocupação eletrônica e da energia associada ao “gap”, o sólido é classificado como: isolante, semicondutor ou condutor<sup>31</sup>. A maior parte dos polímeros conjugados possui este “gap” de energia entre 1,5 eV e 3,5 eV e são freqüentemente denominados de semicondutores orgânicos. A Tabela 1 mostra alguns polímeros e os respectivos “gaps” de energia.

Tabela 1: Estruturas químicas e bandas de energia proibida (gap) de alguns polímeros conjugados<sup>31</sup>.

Polímero	Fórmula	“gap” (eV)
Trans-poliacetileno (PA)		1,5
Poli(2,5-tiofenovinileno) (PTV)		1,8
Politiofeno (PT)		2,0
Poli(p-fenileno vinileno) (PPV)		2,5
Poli(p-fenileno) (PPP)		3,0
Polianilina (Pani)		3,2

O diagrama de energia dos orbitais ligantes e antiligantes ilustra, do ponto de vista energético, como ocorrem as transições eletrônicas em orbitais moleculares formados entre dois átomos de carbono  $sp^2$ . Considerando que vários átomos de carbono pertencentes a um sólido façam apenas ligações  $\sigma$  entre si, temos apenas átomos de carbono  $sp^3$ . Como a diferença de energia entre os níveis  $\sigma$ - $\sigma^*$  é elevada, o “gap” entre as bandas de valência e de condução será grande, o que caracteriza este sólido como um isolante, uma vez que a transição dificilmente ocorre. Esta situação é mostrada na Figura 9 (a). Por outro lado, os carbonos  $sp^2$  abrem a

possibilidade de transição  $\pi - \pi^*$ , que possui menor “gap”. Neste caso, o material é um semiconductor orgânico, ilustrado na Figura 9 (b). Para os casos onde não existe o “gap” de energia, os materiais são classificados como condutores, Figura 9 (c)<sup>32</sup>.

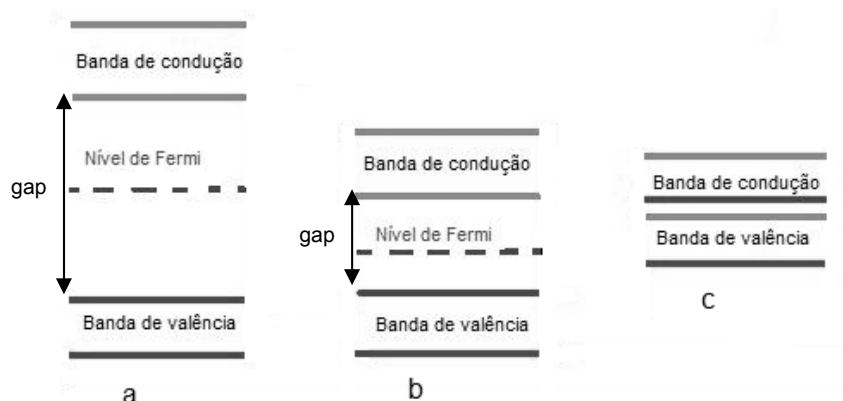


Figura 9. Representação dos tipos de classificação dos sólidos por meio das suas propriedades eletrônicas: (a) isolante; (b) semiconductor; (c) condutor<sup>32</sup>.

## 2.2. Espectroscopia eletrônica

Os efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria são meios poderosos para o conhecimento das estruturas moleculares. Os fundamentos provenientes da mecânica quântica possibilitam uma melhor compreensão desta interação.

A energia total de uma molécula é a soma das energias de ligação eletrônica, vibracional e rotacional. A Figura 10 ilustra simbolicamente os níveis energéticos associados a estas energias. Cada estado eletrônico é dividido em uma série de níveis vibracionais, os quais por sua vez são divididos em uma série de níveis rotacionais<sup>33</sup>.

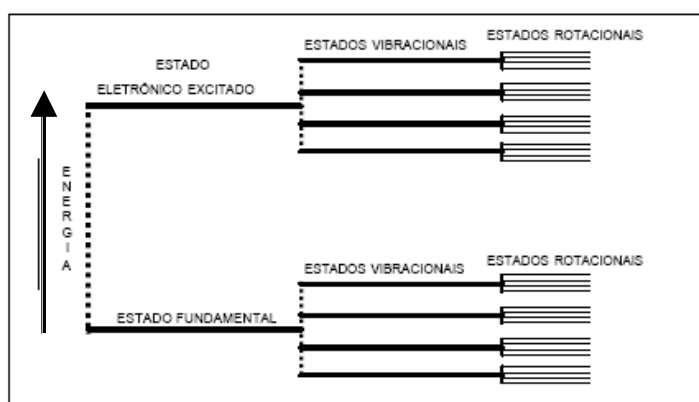


Figura 10: Esquema ilustrando os diferentes níveis de energia, onde uma molécula pode se encontrar.

### 2.2.1. Processos fotofísicos

As aplicações dos polímeros conjugados como materiais semicondutores requerem o conhecimento das propriedades fotofísicas e semicondutoras desses materiais. O desempenho de dispositivos opto-eletrônicos, em particular os emissores de luz (LEDs), é fortemente dependente das propriedades de injeção, transporte e recombinação de cargas no material polimérico, daí a importância do perfeito conhecimento de suas propriedades semicondutoras. A emissão de luz ocorre devido à presença de conjugação nesses materiais e, as transições eletrônicas que dão origem à fluorescência do material são estudadas a partir de suas propriedades fotofísicas.

A fotoluminescência é um pré-requisito para a eletroluminescência e o estudo das propriedades fotofísicas é, portanto, de grande importância para compreender os mecanismos que ocorrem no processo emissivo.

Os processos fotofísicos resultam da excitação eletrônica de uma molécula por meio de radiação eletromagnética não ionizante (fótons). Para que ocorra a interação entre o fóton incidente e a molécula é necessário que haja ressonância entre a energia do fóton e os níveis energéticos envolvidos na transição.

Para designar o estado eletrônico de uma molécula usa-se a seguinte notação:  $S_n$  = estados singleto e  $T_n$  = estados tripleto, onde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Neste caso a molécula está no estado eletrônico fundamental quando  $n = 0$  e no estado eletrônico excitado quando  $n > 0$ .

A denominação de estado eletrônico singleto está relacionada com a multiplicidade de spins eletrônicos. No caso do estado singleto, o valor da multiplicidade é igual a 1, sendo a situação mais comum encontrada para moléculas orgânicas no estado eletrônico fundamental, onde todos os elétrons ocupam os estados de menor energia e possuem spins desemparelhados. A multiplicidade de spins eletrônicos igual a 3, corresponde ao estado tripleto. Isto implica que os spins dos elétrons dos estados de maior energia estão emparelhados.

As transições que uma molécula pode sofrer entre os diversos estados eletrônicos são representadas no diagrama de Jablonski (Figura 11)<sup>33,34</sup> e serão analisadas nos itens seguintes.

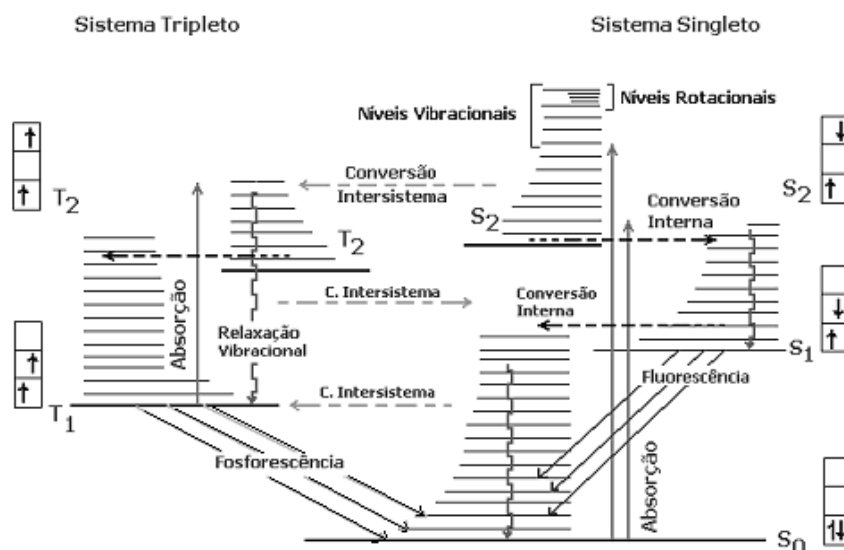


Figura 11. Diagrama de Jablonski: fenômenos eletrônicos intramoleculares possíveis em moléculas excitadas.

### 2.2.2. Espectroscopia eletrônica de absorção

Quando a radiação eletromagnética é absorvida por uma molécula podem ocorrer transições eletrônicas, excitando elétrons do estado fundamental  $S_0$  para estados excitados de maior energia. Orbitais  $\sigma$  necessitam de maior energia para serem excitados que orbitais  $\pi$ . As transições de menor energia correspondem às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que em geral são alcançadas por espectroscopia UV-Vis. As partes estruturais de uma molécula responsáveis pela absorção nesta região do espectro são denominadas de cromóforos.

Baseado na aproximação de Born-Oppenheimer, que considera que o movimento dos elétrons pode ser separado do movimento do núcleo, uma vez que os núcleos movem-se muito mais lentamente por serem muito mais pesados, a promoção de um elétron para um orbital molecular antiligante (elétrons nos orbitais antiligantes tendem a afastar os núcleos atômicos) por excitação leva aproximadamente  $10^{-15}$  s, o qual é muito rápido quando comparado com o tempo característico para uma vibração molecular ( $10^{-10}$  a  $10^{-12}$  s)<sup>35</sup>, as transições eletrônicas entre diferentes níveis eletrônicos seguem o princípio de Franck-Condon, que postula que as transições eletrônicas ocorrem muito rapidamente e a transição mais provável ocorrerá sem qualquer alteração na posição dos átomos<sup>36</sup>. Isto é, as configurações nucleares do estado excitado devem ser idênticas àquelas do estado

fundamental<sup>35</sup>. A Figura 12 mostra uma representação da absorção de uma molécula orgânica, onde as energias dos estados excitado e fundamental estão em função da coordenada da configuração, que representa a posição dos núcleos atômicos. Em cada nível energético existem diferentes modos vibracionais, cada qual com uma energia específica, representado pelas linhas horizontais.

As transições do tipo Franck-Condon estão representadas por linhas verticais, ocorrendo entre diferentes modos vibracionais do estado fundamental para o estado excitado, e a intensidade da transição entre os dois estados depende da sobreposição das funções de onda dos modos vibracionais envolvidos.

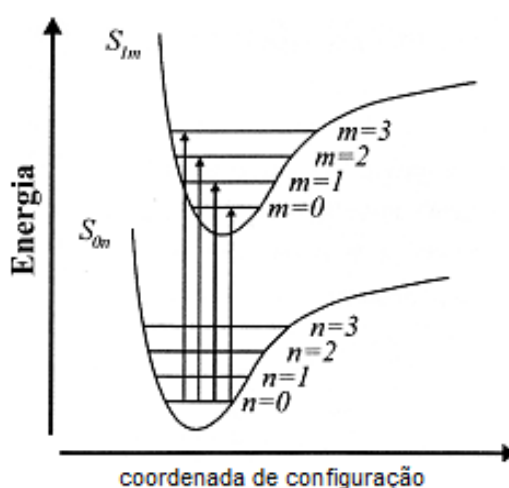


Figura 12: Representação de diferentes níveis energéticos, incluindo níveis vibracionais (internos ao poço).

### 2.2.3. Espectroscopia eletrônica de emissão

Seguindo o esquema cinético proposto por Birks<sup>34</sup>, uma vez que uma molécula é excitada a um estado eletrônico de maior energia, diversos mecanismos de desativação são acionados até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, o estado eletrônico fundamental. O excesso de energia de uma molécula excitada pode ser dissipado através de processos intramoleculares e intermoleculares. A importância relativa destes processos depende da estrutura molecular e da vizinhança das moléculas.

### 2.2.3.1. Processos intramoleculares

Após a absorção de um fóton, ocorrendo a transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$ , a molécula encontra-se no estado eletrônico mais energético  $S_n$  ( $n > 1$ ). Processos não radiativos (sem a emissão de radiação eletromagnética) extremamente rápidos ( $\sim 0,1$  ps) atuam na relaxação energética dos portadores foto excitados para o estado singlete excitado de mais baixa energia  $S_1$  através da ativação de fônons, ocorrendo a relaxação vibracional. Este processo é denominado de conversão interna (CI), produzindo um estado de mais baixa energia, e de mesma multiplicidade de spin.

Outro processo não radiativo que pode ocorrer é o cruzamento intersistema (CIS) que faz o elétron decair para um estado tripleto excitado  $T_n$  de menor energia. Neste caso a multiplicidade de spin é diferente, degradando parcialmente a energia através da inversão de spin. A população deste estado tripleto se dá pela inversão do spin do elétron singlete através da interação spin-órbita<sup>37</sup>. De acordo com a regra de Hund<sup>37</sup>, estado tripleto é mais estável e apresenta configuração eletrônica de mais baixa energia por haver menor repulsão eletrônica.

O processo radiativo luminescente é a transição na qual a molécula decai de um estado de maior energia para um estado de menor energia com emissão de um fóton. Existem dois tipos de processos radiativos de emissão, a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência ocorre quando os processos de emissão envolvem estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins em uma escala temporal de nano-segundos ( $\sim 1$  ns), e a fosforescência envolve estados eletrônicos de multiplicidades de spins diferentes, sendo que a emissão de fosforescência é muito mais lenta (de milisegundos a segundos). A explicação para este fato é que, enquanto a fluorescência é uma transição permitida por multiplicidade de spins, a emissão de fosforescência é proibida. Isto pode ser generalizado, os processos mais rápidos são aqueles permitidos por multiplicidade de spins, mesmo que sejam não-radiativos.

Da mesma forma que a absorção, um espectro de fluorescência poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado, para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental. Neste caso haverá uma



progressão vibracional em direção a valores menores de energia (comprimentos de onda maiores).

A Figura 13 mostra a existência de uma transição no espectro eletrônico de absorção que apresenta a mesma energia da banda de emissão. Esta corresponde à transição puramente eletrônica (envolvendo os estados vibracionais com  $v = 0$  dos dois estados eletrônicos - fundamental e excitado) e é denominada banda 0-0 correspondendo à região de sobreposição nos espectros de absorção e de fluorescência.

Do ponto de vista puramente qualitativo, a existência de uma forte sobreposição entre os espectros de absorção e de fluorescência exige que não ocorra uma grande alteração da geometria molecular entre os dois estados envolvidos. Conseqüentemente, este é um dado experimental que permite avaliar alterações de geometria com o processo de excitação eletrônica. Nos casos em que esta alteração é pequena, os dois espectros se sobrepõem e se obtém espectros que são imagens especulares. Esta condição é atingida por muitos hidrocarbonetos aromáticos condensados, que são moléculas com alguma rigidez e que, por isto, não sofrem grandes alterações de geometria com a excitação<sup>38</sup>.

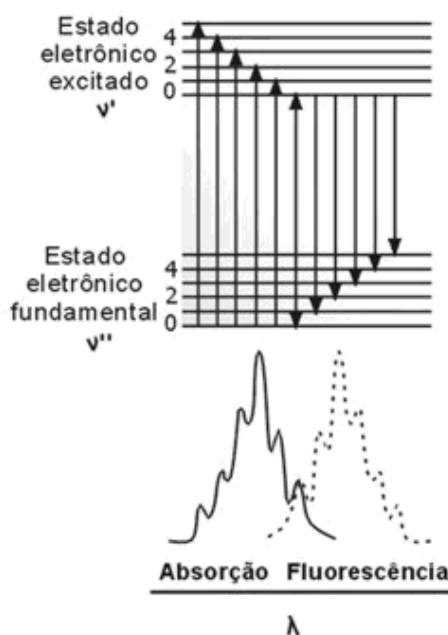


Figura 13 - Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros<sup>38</sup>.

Os processos de desativação do estado excitado indicados no diagrama de Jablonski e na Figura 14 dependem não somente da sua probabilidade relacionada com o coeficiente de Einstein (probabilidade de transição) para emissão espontânea, controlada pelas regras de seleção, mas também das diferenças de energias entre os estados e da cinética dos processos, através dos valores relativos das constantes de velocidade. Isto diferencia fortemente os fatores que influem em um espectro eletrônico de absorção ou em um espectro eletrônico de emissão: no caso da absorção, a intensidade depende do coeficiente de Einstein e da concentração, sendo proporcional a esta última através da lei de Lambert-Beer. No caso da emissão, a intensidade vai depender do coeficiente de Einstein, da concentração, e das eficiências dos diferentes processos cinéticos que competem com a emissão<sup>38</sup>.

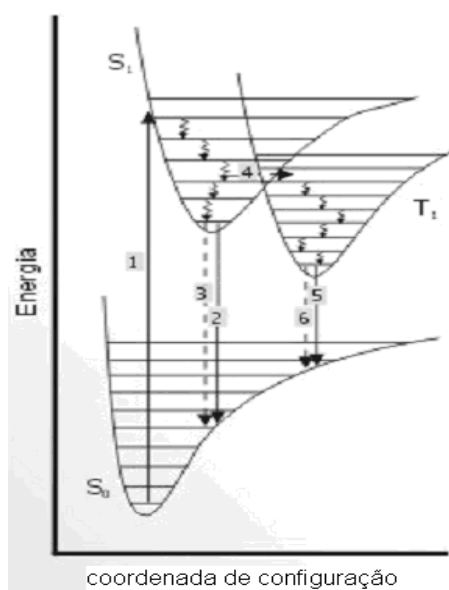


Figura 14 - Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitados singlete ( $S_1$ ) e tripleto ( $T_1$ ), 1. Absorção de radiação ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), 2. Emissão de fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), 4. Cruzamento intersistemas ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), 5. Emissão de fosforescência ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), 6. Cruzamento intersistemas ( $T_1 \rightarrow S_0$ )<sup>38</sup>.

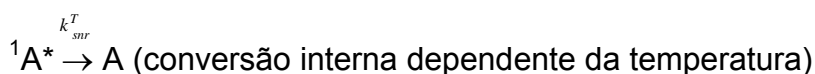
Geralmente os processos proibidos por multiplicidades de spins são mais lentos e, portanto, as moléculas nestes estados eletrônicos excitados são mais susceptíveis de serem desativadas através de processos não radiativos.

Os processos não radiativos, que incluem canais de relaxação vibracionais muito rápidos ( $\sim 10$  ps) competem com os processos radiativos, diminuindo a eficiência da luminescência. Pode-se citar recombinação mediada por centros supressores ou através da excitação de vários fônons. Adiciona-se a estes processos não radiativos a conversão intersistema para o estado tripleto que contribuem com a relaxação de 75 % dos portadores fotoexcitados via este canal<sup>39</sup>. Estatisticamente isto limita a eficiência dos polímeros conjugados em 25 %. Os demais portadores (75 %) passam a ocupar o estado tripleto de mais baixa energia  $T_1$  após os processos de conversão. Após um tempo de vida da ordem de 1  $\mu$ s, estes portadores relaxam suas energias para o estado  $S_0$  inicial através de processos radiativos (fluorescência ou fosforescência) ou não radiativos<sup>39</sup>.

#### 2.2.3.2. Fatores que contribuem para a intensidade de fluorescência

A estrutura molecular tem forte influência sobre a fluorescência. Muitos destes fatores agem de forma complexa impossibilitando muitas vezes que generalizações sejam feitas. A estrutura molecular tem ação tanto direta como indireta sobre a emissão de fluorescência. Como exemplo de ação indireta, inserção de longos substituintes alifáticos em moléculas cromofóricas, por exemplo, pelo efeito estérico, impedem que a molécula excitada aproxime-se de outra e transfira energia via processo não radiativo<sup>34, 40-42</sup>.

A análise da emissão de fluorescência de determinado sistema envolve todos os processos fotofísicos possíveis que uma molécula pode sofrer, e as respectivas taxas de ocorrência desses processos através de uma grandeza denominada rendimento quântico de emissão. Considerando apenas os processos unimoleculares pode - se definir:





onde:

A = molécula no estado eletrônico fundamental

$^1A^*$  = molécula no estado eletrônico singlete excitado

$^3A^*$  = molécula no estado eletrônico tripleto excitado

k = constantes de velocidade para as transições radiativas e não radiativas (nr).

Considerando os processos acima, o rendimento quântico de fluorescência é definido como:

$$\phi_F = k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{Tst} + k_{Tsnr}) \quad (1)$$

A intensidade de fluorescência considerando todos os processos será:

$$I_F = I_0 \cdot k_1 \cdot \phi_F \quad (2)$$

onde:  $I_F$  é a intensidade de fluorescência,  $I_0$  é a intensidade de excitação e  $k_1$  é uma constante de proporcionalidade, depende das condições instrumentais.

Substituindo a equação 1 na equação 2, obtemos a intensidade de fluorescência:

$$I_F = I_0 \cdot k_1 \cdot k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st} + k_{Tst} + k_{Tsnr}) \quad (3)$$

Sob baixas temperaturas os processos dependentes da temperatura podem ser desprezados, permitindo a simplificação da equação da intensidade de fluorescência:

$$I_{F^*} = k_1 \cdot I_0 \cdot k_{sr} / (k_{sr} + k_{snr} + k_{st}) \quad (4)$$

### 2.2.3.3. Rendimento quântico

O rendimento quântico da fluorescência é a razão entre o número de fótons emitidos através da fluorescência e o número de fótons absorvidos. O método comparativo de Williams *et al*<sup>43</sup>, para determinação do rendimento quântico envolve o uso de um padrão bem caracterizado cujo valor de rendimento quântico é

conhecido. A razão de intensidade de fluorescência integrada das soluções ( $10^{-5}$  molar) do padrão e da amostra (sob condições idênticas) resulta na razão dos valores de rendimento quântico<sup>43, 44</sup>.

O cálculo do rendimento quântico fluorescente pode ser obtido por meio da equação:

$$\Phi_A = \Phi_P \times \frac{\text{grad}A}{\text{grad}P} \times \frac{n_A^2}{n_P^2} \quad (5)$$

onde  $\phi_A$  corresponde ao rendimento quântico da amostra e  $\phi_P$  do padrão, gradA e gradP, por sua vez correspondem à área sob a curva de emissão obtida no mesmo comprimento de onda de excitação,  $\eta$  corresponde ao índice de refração do solvente na qual a solução da amostra e padrão foram preparados. O índice de refração só é utilizado se as soluções estiverem em solventes diferentes.

#### 2.2.3.4. Processos intermoleculares

Os processos intermoleculares podem ocorrer em sistemas concentrados ou agregados, devido às interações entre duas ou mais moléculas de mesma espécie ou de espécies diferentes. Quando a interação ocorre entre duas moléculas de mesma espécie, o processo é denominado de homopolar. A interação entre duas moléculas de espécies diferentes é chamada de processo heteropolar. O aumento da concentração favorece a presença de processos intermoleculares, mas não inibe totalmente os processos intramoleculares<sup>45</sup>.

Os principais processos fotofísicos intermoleculares responsáveis pela extinção da fluorescência em moléculas excitadas são:

$M^* + Q \rightarrow M + Q + \text{calor}$  (colisão com átomos pesados ou espécies paramagnéticas)

$^1D^* + A \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$  (transferência de elétrons)

$^1M^* + ^1M \rightarrow ^1(MM)^*$  (formação de excímero)

$^1D^* + A \rightarrow ^1(DA)^*$  (formação de exciplexo)

$AH^* + B \rightarrow A^{\bullet-} + BH^+$  (transferência de prótons)

$^1D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^1A^*$  (transferência de energia)

$^3D^* + ^1A \rightarrow ^1D + ^3A^*$  (transferência de energia)

$^3D^* + ^3A \rightarrow ^1D + ^3A^*$  (transferência de energia)

$^1M^* + ^1M \rightarrow ^1M + ^1M^*$  (transferência de energia)

Os sobrescritos representam 1 para singleto, 3 para tripleto e (\*) para espécie excitada. As letras indicam: D (doador), A (aceptor), H (próton), B (base de Lewis), M (espécie emissora) e Q (espécie extintora).

Na maioria destes processos há uma rápida transferência de um doador para um aceptor, podendo ser transferência de elétrons, transferência de prótons ou transferência de energia.

As características da fluorescência, tempo de decaimento e/ou rendimento quântico de fluorescência da espécie M são afetados pela presença da espécie Q como resultante da competição entre processos intrínsecos de decaimento e estes processos intermoleculares<sup>45</sup>. Experimentalmente nota-se que alguns destes processos podem estar ocorrendo quando<sup>26</sup>:

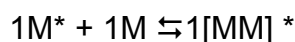
(i) após excitação por fonte luminosa, a população do estado excitado M\*, e conseqüentemente a intensidade da fluorescência, diminui mais rapidamente quando ocorrem interações do estado excitado com Q.

(ii) o rendimento quântico de fluorescência diminui. A perda da intensidade de fluorescência é chamada extinção da fluorescência (*fluorescence quenching*) qualquer que seja a natureza do processo, mesmo que este origine novas espécies fluorescentes.

Os principais processos fotofísicos intermoleculares responsáveis pela extinção da fluorescência em moléculas excitadas são:

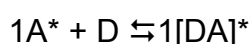
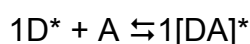
- (a) Processos de perturbação - interação entre duas moléculas suficientemente próximas, causando modificações nas propriedades fotofísicas das mesmas.
- (b) Processos de transferência e migração de energia – interação entre uma molécula excitada e outra no estado fundamental, produzindo uma transferência da energia de excitação de uma molécula para outra, através de processos radiativos ou não radiativos.
- (c) Formação de complexos entre duas ou mais moléculas no estado eletrônico fundamental – associação de moléculas não excitadas gerando uma nova estrutura (dímeros, trímeros, etc) com propriedades fotofísicas diferentes das moléculas originais.
- (d) Formação de complexos entre uma molécula no estado excitado e uma molécula no estado fundamental – a associação de uma molécula no estado fundamental com uma molécula excitada leva a formação de um dímero no estado eletrônico excitado. Quando este dímero é formado por moléculas de mesma espécie, é denominado de

excímero, quando formado por moléculas distintas é chamado de exciplexo. Estes dímeros são estáveis apenas no estado eletrônico excitado, a desativação conduz à dissociação do complexo. Excímeros são dímeros no estado excitado (contração de 'excited dimer' que origina 'excímer'). Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada com uma molécula idêntica não excitada<sup>35, 45</sup>.



A representação simbólica  $[MM]^*$  mostra que a energia de excitação está delocalizada entre as duas partes.

Exciplexos são complexos no estado excitado (contração de 'excited complex' que origina 'exciplex'). Eles são formados pela colisão de uma molécula excitada (doador ou aceptor de elétrons) com uma molécula diferente não excitada (doadora ou aceptora de elétrons)<sup>35,45</sup>.



A formação de excímeros e exciplexos é controlada pelo efeito difusivo. Os efeitos fotofísicos são desses modos detectados em elevadas concentrações relativas das espécies (e tendem obviamente a aumentar com a concentração), para que ocorra um número suficiente de colisões durante o tempo de vida do estado excitado.

Muitos hidrocarbonetos aromáticos podem formar excímeros (ex. naftaleno, pireno). A banda de fluorescência correspondente ao excímero está localizada a maiores comprimentos de onda em comparação com a do monômero isolado, tem perfil alargado e não apresenta estrutura vibracional conforme mostrado na Figura 15.

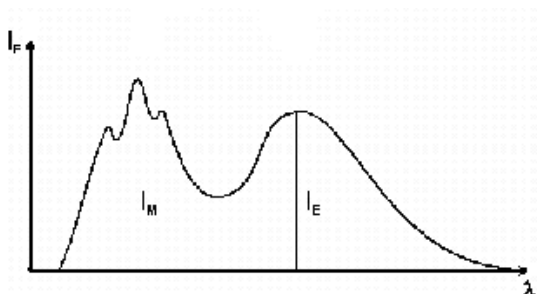


Figura 15: Ilustração de banda excimérica: localiza-se a maiores comprimentos de onda em comparação com a do monômero, tem perfil alargado e não apresenta estrutura vibracional.

### 2.2.3.5. Agregados e excímeros

Quando a concentração em uma solução é muito alta, é possível a formação de agregados no estado fundamental (dímeros, trímeros, etc, pré-formados). A presença de agregados no estado fundamental altera tanto o espectro de absorção quanto o espectro de fluorescência, e normalmente o espectro de emissão é deslocado para regiões de maiores comprimentos de onda. O agregado é formado devido à interação entre unidades cromóforas paralelas, e esta interação deve ser tão forte a ponto de formar novas espécies no estado fundamental, sendo possível inclusive, a interação entre mais de um par de moléculas, para a formação do excímero. A distância entre as unidades paralelas deve ser pequena o suficiente para ocorrer a sobreposição dos orbitais, mas a interação entre ambos não deve ser tão forte a ponto de formar novas espécies no estado fundamental. Esta formação ocorre somente no estado eletrônico excitado e não é observada por espectroscopia eletrônica de absorção.

Os decaimentos radiativos ou não radiativos de excímeros e agregados podem seguir o mesmo caminho, mas são originados por diferentes mecanismos. A Figura 16 mostra as possibilidades de decaimento de excímeros ou agregados: (a) decaimento radiativo dissociativo; (b) decaimento não radiativo dissociativo; (c) decaimento não dissociativo e não radiativo (exclusivo para agregados) e (d) decaimento não dissociativo radiativo (exclusivo para agregados)<sup>46</sup>.

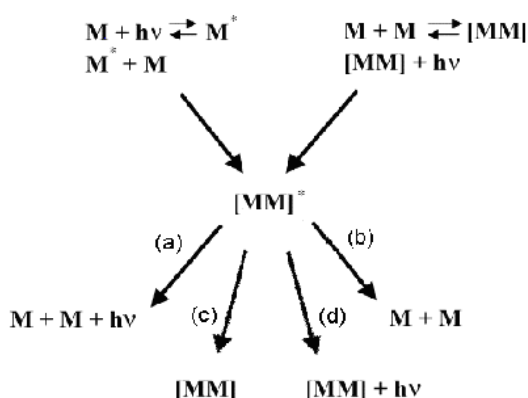
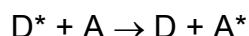


Figura 16: Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado formado no estado eletrônico fundamental. M indica uma molécula isolada no seu estado fundamental,  $M^*$  indica uma molécula isolada no seu estado excitado,  $h\nu$  indica um fóton,  $[MM]$  indica um dímero e  $[MM]^*$  indica um dímero excitado. As trajetórias (c) e (d) são exclusivas para agregados, pois os excímeros sempre se dissociam.



### 2.3. Transferência de energia

A migração ou transferência de energia pode ocorrer quando duas moléculas (cromóforos) interagem: a molécula (doadora) que está em um estado eletrônico excitado transfere energia para outra molécula (aceptora) que se encontra no estado fundamental. Uma forma geral para representar a migração ou transferência de energia é:



onde “D\*” representa a molécula doadora excitada e “A” representa a molécula aceptora.

Após a absorção de um fóton de luz por uma molécula (cromóforo isolado ou segmento conjugado) particular “D” de uma cadeia polimérica esta molécula excitada (D\*) pode transferir sua energia para um grupo equivalente “A” no estado fundamental, conforme mostra a Figura 17. Esta segunda espécie pode então transferir sua energia para outro grupo. A transferência seqüencial de energia do estado excitado de um cromóforo para o próximo pode resultar em migração de energia sobre um grande número de grupos equivalentes<sup>47, 48</sup>.

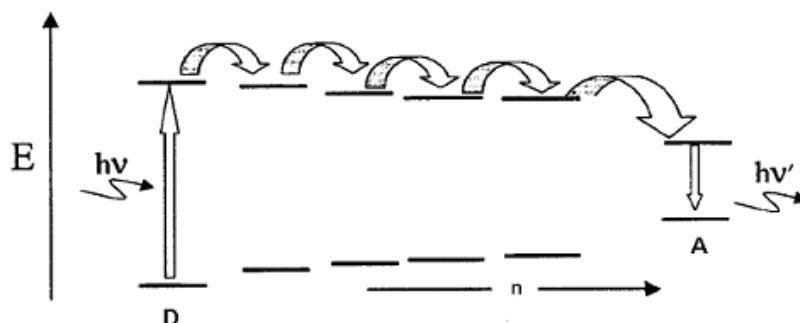


Figura 17: Dinâmica da migração de energia entre segmentos conjugados ao longo de uma cadeia polimérica conjugada.

Nos materiais poliméricos o sentido de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimento de conjugação maiores (menor energia). A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditada entre outros fatores por sua proximidade a um vizinho equivalente no estado fundamental.

A transferência de energia pode ser radiativa ou não radiativa. A transferência não radiativa de energia requer alguma interação entre as moléculas doadora e aceptora. A eficiência deste processo exige que haja alguma sobreposição entre o espectro de emissão do doador e o espectro de absorção do aceitor<sup>45</sup>, tanto que

muitas transições vibrônicas da espécie doadora têm praticamente uma mesma energia correspondente na espécie aceptora. Assim ambas as transições estão acopladas conforme mostrado na Figura 18, isto é, estão em ressonância.



Figura 18: Ilustração da sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceitador<sup>45</sup>.

Dependendo da natureza das interações entre o doador e o aceitador, diferentes mecanismos explicam o fenômeno de migração de energia não radiativa, pode-se citar o mecanismo de Förster, interação dipolar de longa distância, o mecanismo de Dexter, interação a curta distância, envolvendo troca de elétrons<sup>37, 39, 49, 50</sup>. Entre os mecanismos radiativos pode-se citar a transferência trivial de energia radiativa. A eficiência de cada um desses mecanismos é função da distância de separação entre as espécies que estão interagindo, variando-se a forma de dependência em cada caso.

### 2.3.1. Transferência de energia – mecanismo de Förster

A transferência de energia tipo Förster tem natureza dipolar e pode ser comparada como um efeito antena – transmissor. De maneira simplificada pode-se dizer que o movimento de elétrons em  $D^*$  (doador) perturba o movimento dos elétrons em A (aceptor). Caso haja ressonância, a transferência de energia ocorre gerando o estado excitado da espécie A mediante a excitação da espécie D. Este tipo de interação ocorre através do campo eletromagnético e, portanto, não requer contato físico entre as espécies A e D.

O processo Förster de desativação de uma molécula no estado eletrônico excitado ( $D^*$ ) para outra no estado eletrônico fundamental (A) ocorre de modo não radiativo quando, inicialmente a molécula doadora é excitada ( $D + h\nu \rightarrow D^*$ ), em

seguida ocorre a transferência de energia entre o doador e o aceptor ( $D^* + A \rightarrow D + A^*$ ).

O elétron no estado excitado de  $D^*$  sofre uma transição para o orbital molecular de energia mais baixa de  $D$ , há uma mudança no momento de dipolo elétrico, o qual produz uma alteração no campo elétrico local. A interação dipolar entre  $D$  e  $A$  é proporcional ao momento de transição de dipolo elétrico  $M$  e é inversamente proporcional ao cubo da distância de separação entre as duas espécies<sup>51</sup>. A probabilidade de transferência de energia de acordo com o mecanismo proposto por Förster é um processo no qual a velocidade de transferência depende da distância de separação entre o doador e o aceptor. A formulação desenvolvida por Förster baseia-se em um modelo de interação fraca, onde a transferência de energia é mais lenta que a relaxação vibracional do doador e do aceptor e considera somente o termo dipolo-dipolo de interação coulombica entre eles<sup>34, 51</sup>. Define-se o raio de Förster ( $R_0$ ) como a distância entre o doador e o aceptor na qual a probabilidade de transferência é igual à probabilidade de decaimento radiativo. Para distâncias maiores que o raio de Förster o processo de transferência através deste mecanismo é pouco eficiente. O raio de Förster é uma propriedade característica de um par de moléculas doador-aceptor.

Sendo um mecanismo não radiativo, esta transferência de energia implica na redução da intensidade do espectro de emissão do doador, pode-se avaliar a ocorrência deste mecanismo de transferência não radiativo através do tempo de decaimento de fluorescência do doador com e sem a presença do aceptor. Na presença deste ocorre uma redução no tempo de vida do estado eletrônico excitado do doador.

Nas blendas poliméricas e sistemas com matriz polimérica dopada a transferência de energia usualmente ocorre do material com maior band gap  $\pi \rightarrow \pi^*$  (atuando como doador) para o material de menor band gap  $\pi \rightarrow \pi^*$  (atuando como aceptor). A taxa de transferência de energia é um ponto crucial na determinação da eficiência do dispositivo eletroluminescente. A taxa constante da transferência de energia pode ser expressa pela equação baseada na teoria de Förster<sup>52, 53</sup>.

$$k = \left( \frac{1}{\tau} \right) \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (6)$$

onde  $R$  é a distancia entre os dois cromóforos, e  $\tau$  é o tempo de decaimento da fluorescência do doador na presença do aceptor.  $R_0$  é a distancia característica de transferência, a qual esta relacionada com a sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceptor. Logo, a transferência de energia entre os cromóforos doadores e aceptores na blenda polimérica depende da distancia intermolecular entre as duas espécies e da sobreposição espectral entre a emissão do doador e a absorção do aceptor.

### 2.3.2. Transferência de energia – mecanismo de Dexter

A transferência do tipo Dexter ou mecanismo de troca de elétrons<sup>54, 55</sup> envolve uma recirculação de elétrons, na qual ocorre a troca simultânea de dois elétrons entre doador e aceptor através dos LUMOs ( $D^* \rightarrow A$ ) e HOMOs ( $A \rightarrow D^*$ ). Essa transferência requer sobreposição direta entre os orbitais envolvidos ou, como normalmente ocorre em sistemas supramoleculares, uma interação através dos orbitais do ligante de ponte na distância necessária para que ocorra ( $\sim 10$  Å). A sobreposição pode ser obtida com uma ligação entre os participantes. Neste mecanismo, a fim de obedecer à restrição de spin, é necessário que ocorra a conservação global de spin no sistema. Isso permite que este mecanismo opere em um grande número de complexos nos quais o estado excitado relevante é um estado proibido por spin, ou seja, para compostos onde ocorre cruzamento inter-sistemas.

Nos dois casos de transferência de energia o resultado final não implica em geração de carga. Portanto são processos que, nesse aspecto, não apresentam dependência com o solvente ou com a temperatura<sup>56</sup>.

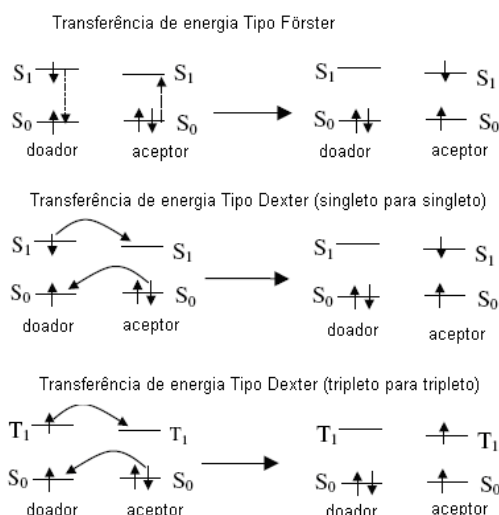


Figura 19: Esquemas dos processos de transferência de energia tipo Förster e tipo Dexter.

### 2.3.3 Transferência radiativa de energia

O processo de transferência radiativa corresponde à absorção por uma molécula A (ou D) de um fóton emitido por uma molécula D e é observado quando a distância média entre D e A (ou D) é maior do que o comprimento de onda do fóton emitido. Esta transferência não requer nenhuma interação entre os pares, mas depende de uma sobreposição espectral e da concentração dos dopantes<sup>45</sup>.

Transferência radiativa é um processo de duas fases: um fóton emitido por um doador D é absorvido por um acceptor que é quimicamente diferente (A) ou idêntico (D)<sup>35,45</sup>.



A diferença entre o processo trivial e o processo não radiativo que ocorre pelo mecanismo de Förster reside no fato da mudança no tempo de vida do doador de energia em função da concentração do acceptor ser muito pequena, e que a eficiência do processo independe da viscosidade do meio. O mecanismo trivial não requer uma interação energética entre o doador e o acceptor e tem uma dependência com o inverso da distância acceptor – doador ao quadrado. A eficiência do processo trivial também depende da sobreposição espectral entre os espectros de emissão do doador e absorção do acceptor<sup>34, 51</sup>.

O processo trivial pode ocorrer entre moléculas idênticas, o que pode acarretar os efeitos observados de auto absorção e reemissão, bem como o efeito de filtro interno em soluções concentradas, em líquidos e cristais, bem como em sistemas que possuem grandes volumes. Frequentemente é o processo dominante em processos de transferência de energia em soluções diluídas. No caso da transferência de energia radiativa pode ocorrer auto absorção e reemissão por parte do acceptor e distorções no espectro de emissão do doador, sendo este último um parâmetro importante para distinguir o processo trivial do processo de Förster. Existem meios de verificar se esta ocorrendo um ou outro processo, tais como variação da concentração do doador na ausência do acceptor, medidas de fluorescência por excitação frontal, etc<sup>57, 58</sup>.

Além dos mecanismos já citados, outros processos existem para explicar como ocorre a interação entre moléculas excitadas com outras moléculas no estado fundamental, no estado sólido. Entre esses mecanismos estão o de difusão clássico

e o de delocalização quântica, que fornecem subsídios para entender a interação à longa distância<sup>59</sup>. Em geral, o mecanismo de difusão não tem grande importância para regimes ultra - rápidos, sendo somente relevantes para processos que ocorrem a tempos longos, onde as moléculas podem se difundir durante o processo de interação. Em tempos longos, esse processo deve ser levado em consideração, pois afeta as distâncias entre as moléculas envolvidas para maiores ou menores valores de distâncias que  $R_0$ . O mecanismo de delocalização quântica fornece informações de como espécies excitadas interagem na mesma cadeia, favorecendo a interação entre duas cadeias poliméricas. Este mecanismo estabelece que a excitação se propague a grandes distâncias, o que favorece o processo de desativação bimolecular entre as espécies envolvidas no processo de transferência de energia<sup>60</sup>.<sup>61</sup>. Definir o tipo de mecanismo de desativação e tentar minimizá-lo é um dos objetivos a serem perseguidos nos estudos para aperfeiçoar o desempenho de dispositivos, pois, independentemente do mecanismo, esses processos de transferência levam à perda de eficiência do mesmo.

A migração de energia por tunelamento entre sítios exige a superposição das funções de onda do estado inicial e final, e a ressonância dos estados energéticos dos mesmos<sup>31</sup>.

## 2.4. Propriedades dos dispositivos eletroluminescentes

Eletroluminescência é um processo de emissão de luz gerado pela excitação eletrônica devido à aplicação de um campo elétrico externo no material. Esse processo pode ocorrer em materiais inorgânicos semicondutores, cristais orgânicos e polímeros orgânicos. Os fenômenos relacionados com a participação dos polímeros orgânicos em dispositivos eletroluminescentes diferem em vários aspectos dos que envolvem a participação dos semicondutores inorgânicos<sup>62</sup>. Pode-se citar como diferenças **(i)** a facilidade de formação dos pares polarônicos, onde a excitação eletrônica não leva a uma fácil separação de cargas. Essa separação requer uma energia de, aproximadamente 100 meV, muito maior do que comparada os poucos meV necessários para produzir a separação de cargas em um semicondutor inorgânico<sup>63-65</sup> **(ii)** o transporte de carga ocorre através de “saltos” entre estados localizados produzidos pelos elétrons  $\pi$ , e não através do transporte dentro da banda de condução, como no caso dos semicondutores inorgânicos, levando a uma mobilidade dos portadores de cargas menor do que nos

semicondutores inorgânicos **(iii)** a faixa espectral de absorção é relativamente estreita, comparada com o espectro visível da emissão solar e com as bandas produzidas por transições em semicondutores inorgânicos, em geral muito largas **(iv)** os coeficientes de absorvidades molares dos polímeros conjugados são altos, de forma que altas densidades ópticas podem ser conseguidas, nos picos de absorção, em filmes com espessura menor que 100 nm **(v)** na presença de oxigênio e/ou água, muitos polímeros conjugados são susceptíveis de degradação, reduzindo a vida útil do material e prejudicando o desempenho do dispositivo **(vi)** como semicondutores unidimensionais, a condução dá-se ao longo das ligações conjugadas, suas propriedades eletrônicas e ópticas podem ser altamente anisotrópicas. Isto é potencialmente útil para alguns tipos de dispositivos, mas exige que as transferências de energia intercadeias sejam minimizadas, pois essas desativam os estados excitados delocalizados na cadeia principal.

As dificuldades de formação dos pares polarônicos e de transporte de cargas se devem ao fato de que as forças intercadeias são tipicamente de Van der Waals, mais fracas do que aquelas que ocorrem em cristais inorgânicos e, muito fracas quando comparadas com as ligações químicas covalentes. Os polímeros conjugados formam, em geral, sólidos amorfos com reduzido grau de cristalinidade, o que dificulta a recombinação de cargas.

Os modelos para descrever tanto os processos de transporte de cargas, quanto para o cálculo de eficiência, foram adaptados dos modelos desenvolvidos para semicondutores inorgânicos e estão disponíveis na literatura<sup>66-68</sup>.

#### **2.4.1. Injeção e transporte de portadores de carga**

O fenômeno da EL nos dispositivos é descrito basicamente por quatro etapas<sup>69</sup>, a saber, **(i)** injeção dos portadores na camada orgânica; **(ii)** transporte destes portadores de cargas no material orgânico (via polarons)<sup>70</sup>; **(iii)** interação entre os portadores de cargas opostas para a formação do excitons<sup>70</sup> e **(iv)** decaimento radiativo dos éxcitons.

O processo de EL está fortemente condicionado, portanto, à presença de portadores de cargas de sinais opostos na camada opticamente ativa. Por isso, baixo valor de eficiência quântica interna (EQI) em dispositivos tem sido creditado à injeção desbalanceada desses portadores a partir dos eletrodos<sup>71, 72</sup>.

Num dispositivo particular o eletrodo mais eficiente para injeção de cargas (positivas ou negativas) através da interface com a camada ativa orgânica define os portadores majoritários no processo de condução de corrente através da estrutura. A escolha do metal adequado para apenas um dos eletrodos garante, portanto, o funcionamento do dispositivo do ponto de vista elétrico. Porém, se o outro eletrodo não for suficientemente eficiente na injeção dos portadores de carga de sinal oposto, o processo de EL será penalizado devido ao comprometimento na etapa de formação de éxcitons.

Dispositivos semicondutores em cujo processo de condução predomina os portadores de cargas de um sinal (majoritários) sobre os portadores de carga de sinal oposto (minoritários), são ditos unipolares. Particularmente, nos processos de condução em materiais semicondutores, as concentrações de portadores estão diretamente relacionadas à termodinâmica de equilíbrio das populações e ao trânsito destas através das interfaces com os eletrodos. Significa dizer que um número elevado de portadores livres injetados, aptos a escoar por deriva no material sob ação de um campo elétrico aplicado, como na condução elétrica nos metais, não é suficiente. Nos semicondutores a interação dos portadores com os átomos da rede tem um caráter mais refinado, impondo a reformulação de hipóteses consolidadas no estudo dos processos de condução de cargas em materiais metálicos (tais como a aproximação de elétron livre), e exigindo o estabelecimento de conceitos específicos necessários como os de lacuna, massa efetiva e permissividade relativa do material<sup>69</sup>.

A distribuição dos portadores nos níveis permitidos de energia do material semicondutor conduz a acomodações na sua estrutura de bandas que podem se traduzir na formação de barreiras de potencial, impondo restrições sobre os processos de condução através das interfaces<sup>69</sup>.

Uma ou outra característica será definida em função das propriedades termodinâmicas de equilíbrio das populações de portadores nos dois materiais escolhidos, e das características próprias na interface entre estes materiais.

Na investigação dos mecanismos de injeção de cargas através da estrutura padrão metal-polímero-metal, comumente empregada na realização de OLEDs, duas linhas de análise são comumente adotadas. A distinção ocorre na interpretação do comportamento do material orgânico em termos de sua própria estrutura de bandas de energia, com reflexos no comportamento eletrônico do dispositivo como um todo.



### 2.4.2. Transporte eletrônico – tunelamento

Numa hipótese aceita por muitos autores admite-se a injeção de portadores por tunelamento quântico nas interfaces<sup>30</sup>, assumindo que o polímero na camada orgânica é um material com natureza dielétrica, sem portadores livres. Nos semicondutores convencionais, os elétrons de condução movem-se livremente sob a ação de um potencial periódico formado pelos átomos da rede. Nesta condição ocorre uma forte sobreposição entre estados eletrônicos, referidos como estados delocalizados. A delocalização dos elétrons se estende ao longo do cristal com um comportamento ondulatório descrito em termos de funções de Bloch<sup>73</sup>. Em semicondutores amorfos, desordenados, os átomos são distribuídos aleatoriamente no material. Devido à falta de periodicidade os estados eletrônicos tornam-se localizados e a descrição em termos de funções de Bloch não é mais válida. O processo de condução dos portadores de cargas em sistemas desordenados ocorre entre os estados localizados por um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido por tunelamento<sup>74, 75</sup> (Teoria de Fowler – Nordheim).

Visto como semicondutor, a estrutura de bandas seria rígida em consequência da escassez de portadores efetivamente alocados nas bandas de energia para o processo de condução. Aplicando-se uma polarização externa, esta camada pouco condutiva sustentaria uma queda linear de potencial elétrico promovida pelo estabelecimento de um campo elétrico uniforme entre os eletrodos. Os portadores injetados nos níveis permitidos respectivos do polímero (HOMO e LUMO), sujeitos a ação do campo, seriam “arrastados” através da camada ativa onde eventualmente interagiriam para a formação de pares excitônicos<sup>69</sup>.

Uma curva  $I \times V$  característica de perfil linear seria esperada tão logo se estabelecessem concentrações constantes de portadores injetados disponíveis para condução na camada ativa. Para tanto, os metais dos eletrodos seriam escolhido com funções trabalho característica alinhada aos níveis de energia disponíveis para portadores de carga positiva e negativa, presentes na estrutura de bandas do material orgânico.

Porém, a disparidade entre os valores das funções trabalho do catodo e anodo, bem como os desnivelamentos desses potenciais com os níveis LUMO e HOMO, respectivamente, promoveriam fluxo de portadores preferencialmente numa direção. Além disso, as concentrações de portadores de carga injetados seriam dependentes da polarização aplicada, definindo uma característica elétrica

retificadora e típica de diodos. Com isso as correntes de polarização direta seriam várias ordens de grandeza superiores às correntes de polarização reversa num dispositivo, com o início da mudança de regime condutivo no valor de tensão aplicada que neutralizasse a inclinação de equilíbrio térmico das bandas de energia do material orgânico.

Tensões de polarização superiores aquela promoveriam a configuração de barreiras triangulares para os portadores de carga vindos dos eletrodos. Em níveis de tensão mais elevados, o fenômeno de tunelamento tornaria crescente o fluxo de injeção de cargas, incrementando as populações nas bandas do polímero.

A formação de bandas contínuas através do sistema  $\pi$  é baseada na condição ideal na qual a molécula é considerada unidimensional, de comprimento infinito e isolada. Como consequência, surge a estrutura de bandas similar à de semicondutores inorgânicos. Porém, na prática, um semicondutor orgânico comporta-se como um sistema desordenado, formado por cadeias descontínuas e entrelaçadas. Estes defeitos produzem variações locais nos níveis HOMO e LUMO. Na Figura 20 (a) ilustra-se esquematicamente a desordem dos estados eletrônicos em um semicondutor orgânico. A desordem é caracterizada pela distância espacial ( $R$ ) e pela diferença energética ( $W$ ) entre os estados.

Na Figura 20 (b) mostra-se uma representação mais realista da distribuição dos estados eletrônicos em semicondutores orgânicos<sup>76</sup>. Os valores apresentados no gráfico da Figura 20 (b) foram determinados para o PPV em específico. A análise em termos de distribuições gaussianas pode ser estendida a todos os semicondutores orgânicos desordenados. Neste modelo o transporte ocorre nas regiões de maior densidade de estados, ou seja, onde a distância e a diferença energética entre os estados são menores. Nas regiões de menor densidade de estados, próximas às bordas das gaussianas, a transição entre estados dos portadores de carga é desfavorecida. As linhas tracejadas na Figura 20, denominadas de bordas de mobilidade, indicam o limite energético onde o transporte entre estados é favorável<sup>30, 76</sup>.

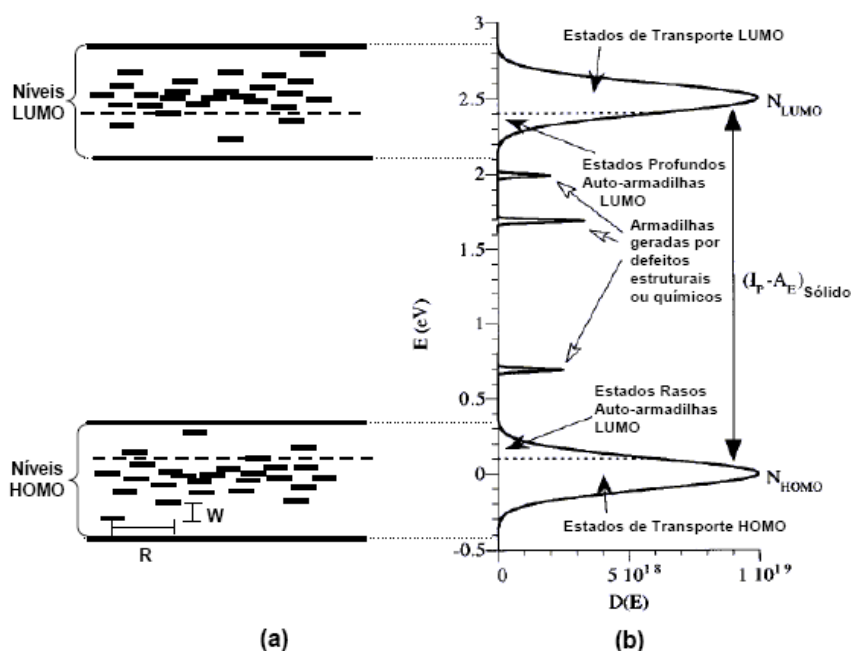


Figura 20: (a) Desordem nos estados eletrônicos de um semiconductor orgânico.  $W$  é a diferença energética entre estados e  $R$  é a distância entre estados. (b) Modelo de estrutura de bandas representada por distribuições gaussianas de estados.  $D(E)$  é a densidade de estados,  $I_p$  é o potencial de ionização e  $A_E$  é a afinidade eletrônica. A lacuna de energia ("gap") é dada por  $E_g = I_p - A_E$ .<sup>76</sup>

### 2.4.3. Processos de condução em dispositivos orgânicos

A inserção de uma carga elétrica em uma molécula conjugada gera uma distorção estrutural local que acompanha a carga. O sistema formado pelo portador de carga acoplado à deformação é conhecido como polaron. Por conveniência, polarons formados por elétrons e polarons formados por buracos (portadores de cargas positivas) são referidos simplesmente como elétrons e buracos.

Os principais modelos de processos de condução que ocorrem em dispositivos feitos a partir de um filme polimérico entre dois contatos metálicos se baseiam em processos predominantemente controlados pelo transporte através da camada ativa ou pela injeção de cargas através da interface metal/semicondutor.

Tipicamente os mecanismos de condução controlados pela camada ativa envolvem condução ôhmica, corrente limitada por carga espacial (SCLC)<sup>77,78</sup> e condução limitada por carga espacial com distribuição exponencial de armadilhas<sup>77,79,80</sup>. Nestes processos sob campo elétrico constante, existe uma dependência da densidade de corrente com a espessura da camada ativa. Porém, estes modelos

falham em temperaturas baixas ( $T < 100$  K) e não podem explicar a dependência do comportamento elétrico em função da composição dos contatos injetores<sup>81</sup>.

O processo de condução controlado pela interface pode ser representado por uma estrutura de bandas para semicondutores orgânicos através de bandas contínuas, conforme a Figura 21.

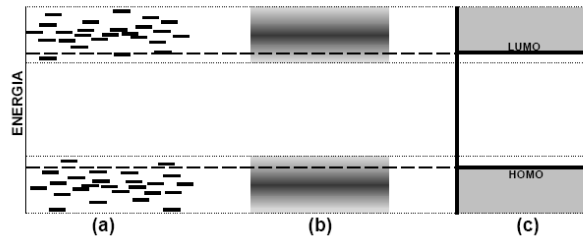


Figura 21: (a) Distribuição desordenada dos estados eletrônicos de um semicondutor orgânico. (b) Representação similar à de bandas contínuas na qual a tonalidade mais escura indica maior densidade de estados (dada pela distribuição gaussiana). (c) Representação simplificada através de bandas contínuas onde os níveis LUMO e HOMO são definidos pela borda de mobilidade (linhas tracejadas).

A Figura 22 (a) mostra esquematicamente a estrutura física de um dispositivo de monocamada formado por um filme semicondutor entre dois eletrodos. Na Figura 22 (b) é feita uma comparação entre as estruturas de bandas de cada parte do dispositivo,

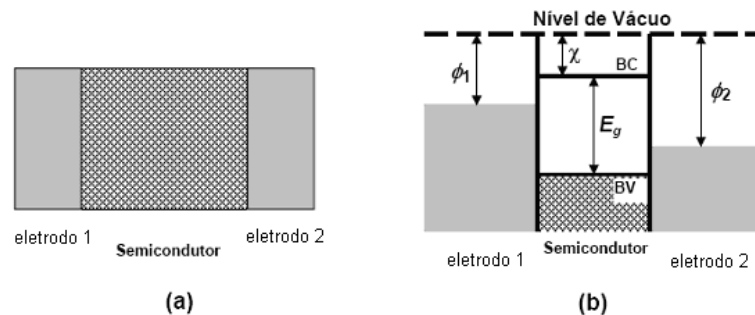


Figura 22: (a) Estrutura dispositivo monocamada tipo “sanduíche” eletrodo/semicondutor/eletrodo. (b) Comparação das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo.

onde  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as funções trabalho dos contatos metálicos,  $\chi$  é a eletroafinidade do semicondutor,  $E_g$  é a lacuna de energia do semicondutor.

Antes do contato físico o dispositivo apresenta uma estrutura de bandas como mostra a Figura 23 (a)<sup>77</sup>. Nesta configuração assume-se que a concentração de estados superficiais nas interfaces e a atividade elétrica de impurezas no semicondutor são desprezíveis.

Após o contato, ocorre uma migração de elétrons dos níveis de energias mais altos para os níveis mais baixos até estabelecer o equilíbrio dentro do dispositivo. Alcançado o equilíbrio, o dispositivo apresenta uma diferença de potencial intrínseca  $V_{intr}$  entre os contatos devido à migração de cargas dos eletrodos. A estrutura de bandas do semicondutor toma a forma de um paralelogramo, conforme Figura 23 (b).

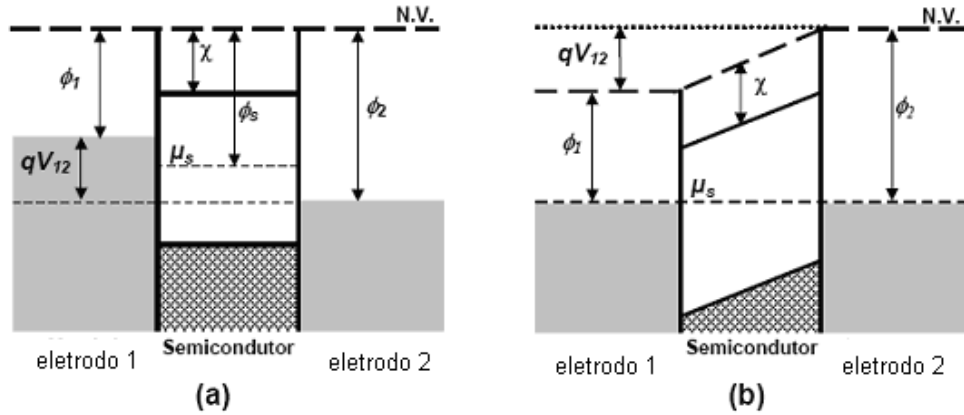


Figura 23: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo fora do equilíbrio térmico. Na figura,  $\mu_s$  é o potencial eletroquímico e  $\phi_s$  é a função trabalho do semicondutor respectivamente,  $qV_{12}$  ( $q$  é a carga elementar do elétron) é a diferença em energia das funções trabalho dos eletrodos. (b) Após atingir o equilíbrio térmico, o sistema adquire um único potencial eletroquímico, surgindo uma diferença de potencial intrínseca  $V_{intr} = V_{12}$  no dispositivo.

Suponha que as funções trabalho dos eletrodos e do semicondutor ( $\phi_s$ ) são relacionadas como,  $\phi_1 < \phi_s < \phi_2$ . No equilíbrio térmico, surge uma diferença de potencial intrínseca  $V_{intr}$  entre os eletrodos dada por<sup>30, 77</sup>:

$$V_{intr} = \frac{1}{q} [(\phi_2 - \chi) - (\phi_1 - \chi)] = \frac{1}{q} (\phi_2 - \phi_1) \quad (7)$$

o campo intrínseco médio será dado por:

$$E_{intr} = -\frac{V_{intr}}{d} \quad (8)$$

onde  $d$  é a espessura do filme.

Quanto menor a espessura do filme (d) maior será o campo intrínseco através do semiconductor.

Define-se a polarização direta de um dispositivo, mediante a aplicação de uma diferença de potencial  $V_{Apl}$ , quando se polariza negativamente o eletrodo de menor função trabalho  $\phi_1$  e positivamente o eletrodo de maior função trabalho  $\phi_2$ . Assim, elétrons são injetados para dentro do semiconductor através do catodo e buracos são injetados através do anodo. Na polarização direta quando o dispositivo é submetido a uma diferença de potencial  $V_{Apl} = V_{intr}$  a estrutura de bandas do semiconductor retoma a sua forma retangular conforme mostra a Figura 23 (a). Ocorrendo o equilíbrio entre o campo elétrico intrínseco e o campo aplicado.

Na Figura 24 (a) mostra-se uma situação na qual  $V_{Apl} > V_{intr}$  na polarização direta. A forma tomada pela estrutura de banda do semiconductor novamente é a de um paralelogramo. Desta forma surge nas interfaces uma barreira de potencial triangular entre os níveis de Fermi dos eletrodos e as bandas de condução e valência do semiconductor. Na interface eletrodo1/semiconductor é formada uma barreira de potencial de altura  $\phi_e$  para a injeção de elétrons na banda de condução, conforme Figura 24 (b)<sup>30</sup>.

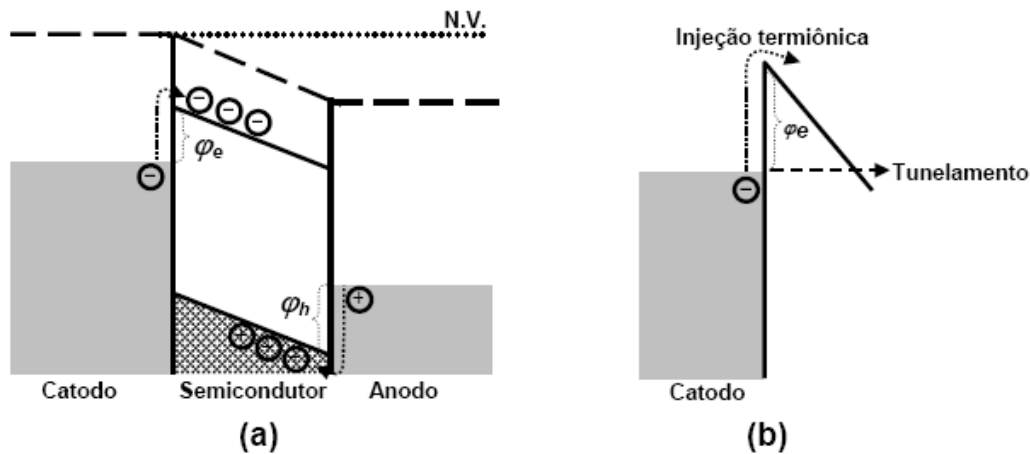


Figura 24: (a) Estrutura de bandas de um dispositivo durante a aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos. (b) Formação de uma barreira de potencial triangular para a injeção de elétrons para a banda de condução. A injeção pode ocorrer via emissão termiônica ou por tunelamento quântico através da barreira.

Analogamente, na interface eletrodo2/semiconductor tem-se uma barreira<sup>30</sup> de potencial de altura  $\phi_h$ , na qual os buracos devem atravessar para serem injetados na

banda de valência. Quanto menor a altura de barreira mais intensa será a injeção do portador correspondente. Assumindo que não ocorra transferência de carga, as alturas de barreiras são dadas por:

$$\varphi_e = \varphi_1 - \chi \quad \text{para elétrons} \quad (9)$$

e

$$\varphi_h = \varphi_i - \varphi_2 \quad \text{para buracos} \quad (10)$$

onde  $\varphi_i = E_g + \chi$  é o potencial de ionização do semiconductor.

Quando as barreiras para os elétrons são menores que as alturas das barreiras para buracos, a injeção será majoritariamente de elétrons. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons”. No caso da altura de barreira para buracos ser menor que a de elétrons, ocorrerá uma injeção majoritária de buracos. Nessa condição o dispositivo é chamado de “dispositivo de buracos”. Para alturas de barreiras iguais o dispositivo é chamado de “dispositivo de elétrons e buracos”. A injeção de um portador pode ocorrer por tunelamento quântico através da barreira ou por emissão termiônica (Figura 24). Para barreiras muito altas ou para baixas temperaturas a injeção por tunelamento pode ser o processo dominante. Em temperatura ambiente, os portadores de cargas no metal podem adquirir energia térmica suficiente para transpor a barreira, neste caso o processo dominante será o de injeção termiônica (Teoria de Schottky).

O polímero é analisado como um semiconductor típico, provido de uma concentração extrínseca de portadores livres. Os portadores extrínsecos majoritários governariam o processo de condução, mas sua alta concentração no material ocasionaria o “encurvamento” das bandas nas proximidades das interfaces<sup>82, 83,84</sup>.

Concentrações elevadas de portadores livres na camada orgânica podem resultar de injeção eficiente numa das interfaces, ou de algum processo de dopagem efetiva do material semiconductor. No primeiro caso, a barreira de potencial configurada pelo encurvamento das bandas próximo a região de uma das interfaces assume um perfil favorável ao livre transito de portadores, forma-se um contato ôhmico<sup>82</sup>.

Os portadores livres também podem ser introduzidos no polímero via inserção de átomos ou moléculas doadoras/aceptoras de elétrons<sup>82</sup>, tais agentes, dispersos

no interior da matriz orgânica, cedem ou retiram elétrons das cadeias poliméricas introduzindo-lhes defeitos com cargas elétricas localizadas que podem se mover em resposta a um campo elétrico aplicado.

Embora impreciso este modelo simplificado de transporte de cargas através de interfaces eletrodo/semicondutor é útil quando se deseja estimar o comportamento de um dispositivo orgânico.

#### 2.4.4. Arquitetura dos dispositivos

Os dispositivos eletroluminescentes poliméricos podem ser classificados como montagem em mono ou multicamadas<sup>51</sup>. O diodo simples emissor de luz consiste de uma camada orgânica emissora sanduichada entre um anodo e um catodo, a energia elétrica fornecida para o diodo produz uma injeção de buracos e elétrons do anodo e catodo, respectivamente. Quando os dois portadores de cargas se recombinaem na camada emissora, geram um éxciton (par de buracos e elétrons), que em seu decaimento radioativo emite luz. O anodo mais comumente utilizado é o óxido de índio-estanho (ITO), o qual é um semicondutor tipo n e seus filmes tem grande transmitância, baixa resistência ( $\sim 10 \Omega/\text{m}$ ) e alta função trabalho ( $\sim 4,7 \text{ eV}$ ). O catodo, metal ou ligas metálicas deve ter baixa função trabalho. Os mais comuns são Al, Mg:Ag, Li:Al, LiF/Al. O material polimérico emissor é depositado sobre o anodo, formando um filme fino (espessura entre 30 e 300 nm), sendo que esta camada polimérica deve apresentar espessura uniforme e baixa rugosidade superficial.

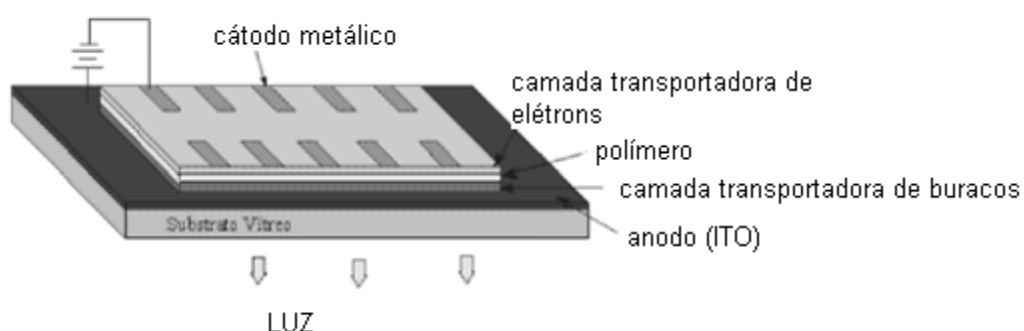


Figura 25: Esquema de um dispositivo eletroluminescente.

A escolha do cátodo e do ânodo deve ser compatível com a diferença dos níveis de energia do diagrama de bandas (função trabalho) do polímero eletroluminescente, para um bom desempenho do dispositivo.



Para que os dispositivos apresentem bom desempenho é absolutamente necessário que sejam controladas a morfologia e a espessura de todas as camadas depositadas. A deposição das camadas poliméricas por diferentes técnicas (deposição centrífuga, jato de tinta, automontagem) permite que sejam controlados todos os parâmetros (espessura, uniformidade, rugosidade superficial, defeitos produzidos por tensões etc), levando a otimização das propriedades ópticas e elétricas dos dispositivos. Para cada material polimérico utilizado há necessidade de adequação desde as características das camadas aos tipos de materiais a serem utilizados como cátodo e ânodo.

As cargas são injetadas através dos eletrodos, essas cargas fluem através do filme polimérico emissor em sentidos opostos formando pares polarônicos (regiões com excesso de cargas negativas e com deficiência das mesmas – buracos ou lacunas) que, ao interagirem coulombicamente, se recombina formando uma espécie eletronicamente excitada, denominada éxciton. O decaimento radiativo do éxciton gera a eletroluminescência do dispositivo.

Para melhorar o desempenho desses dispositivos, acrescentam-se camadas transportadoras de cargas adjacentes aos eletrodos, ficando entre elas a camada polimérica emissora. Dessa forma o dispositivo passa a ter pelo menos outras três camadas, além dos eletrodos. As espessuras destas camadas transportadoras também devem ser controladas, realizando-se processos adequados de deposição, sem que a deposição de uma camada altere a morfologia das outras.

#### **2.4.5. Emissão de luz branca**

Diodo emissor de luz branca apresenta potencial de aplicação em *displays* de todas as cores através de utilização de filtros, luz de fundo, bem como para o uso em iluminação geral.

As tradicionais fontes de luz são incandescentes e fluorescentes com eficiência luminosa de 15 lm/W e 90 lm/W, respectivamente. O máximo de eficiência luminosa reportado para o WOLED é de 12,2 lm/W, o qual é comparável com a eficiência luminosa da fonte incandescente, mas sete vezes menor que a eficiência luminosa da fonte fluorescente<sup>85</sup>. Outro parâmetro para as fontes de luz é o tempo de vida, as fontes incandescentes e fluorescentes têm 750 h e 10.000 h, respectivamente<sup>85</sup>. O tempo de vida reportado para o WOLED varia de 1000 a 2000 h e o tempo de vida reportado do OLED colorido é de 5000 h<sup>85</sup>.

A luz branca é obtida através da intensidade uniforme de todos os comprimentos de onda da região do espectro visível. É possível obter luz branca, combinando três diferentes comprimentos de onda. Os três comprimentos de onda misturados são denominados de cores primárias. A combinação mais comum é a mistura do vermelho, azul e o verde. Outra aproximação para obter luz branca é a combinação de cores complementares, combinando somente duas cores é possível produzir luz branca. As mais usadas são o azul e o amarelo. É importante mencionar que moléculas orgânicas geralmente têm espectro de emissão largo, portanto, a combinação de cores não exatamente complementares pode produzir a luz branca<sup>85</sup>.

Na colorimetria, o efeito visual de uma cor depende da quantidade de energia presente em cada comprimento de onda da luz em questão. A luz do Sol é composta por uma quantidade de energia aproximadamente igual de cada comprimento de onda do espectro visível. Por isto, a luz do Sol é considerada referência para a definição da luz branca. A comissão CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) propôs, em 1931, um sistema de definição de cores em termos de 3 coordenadas X, Y e Z que dependem de parâmetros físicos, tais como comprimentos de onda e distribuição espectral de energia. O espaço CIE não é uniformemente perceptível, o diagrama de cromaticidade depende do comprimento de onda dominante e da saturação. Todas as cores com a mesma cromaticidade e com luminância diferentes são mapeadas no mesmo ponto<sup>86, 87</sup>.

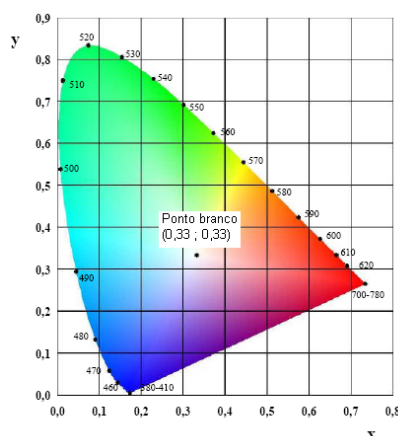


Figura 26: Diagrama de cromaticidade - Commission Internationale de l'Éclairage – 1931.

O diagrama CIE de cromaticidade mostrado na Figura 26 apresenta todos os valores de cromaticidade para as cores visíveis, a luz branca está localizada em um ponto cujas coordenadas são 0,33 e 0,33<sup>86,87</sup>.

#### **2.4.6. Aproximações para obter luz branca em sistemas orgânicos**

Para obter a luz branca é necessária a excitação de mais de uma espécie emissora, entre as técnicas exploradas para obter emissão de luz branca pode-se citar: **(i)** Sistema doador – aceptor, **(ii)** Estruturas multicamadas, **(iii)** Estruturas com emissão de exciplexos, entre outras.

##### **2.4.6.1. Sistema doador - aceptor**

No sistema doador-aceptor a luz branca pode ser obtida através das emissões da matriz e do dopante. A matriz é um emissor azul dopada com um material aceptor emissor vermelho. O dopante pode ser excitado diretamente capturando cargas ou por transferência de energia do doador para o aceptor, como resultado a emissão resultante pode vir dos dois componentes, o efeito combinado produz luz branca. A estrutura do dispositivo com uma camada simples é obtida com um dopante primário ou complementar, o material doador deve ser emissor e condutor.

Nestes dispositivos a concentração do dopante é tal que a emissão do doador deve aparecer. Portanto deve ocorrer uma transferência incompleta de energia, combinando a emissão dos dois materiais. Blendas de dois polímeros podem ser usadas como sistema doador-aceptor.

A molécula doadora pode ser fluorescente ou fosforescente. As moléculas fosforescentes têm significativa eficiência para os OLEDs, pois elas têm a capacidade de emitir nos estados singleto e tripleto, ao passo que uma molécula fluorescente somente emite no estado singleto. A primeira condição para transferência de energia é a sobreposição do espectro de emissão do doador com o espectro de absorção do aceptor. Portanto, o doador apresenta sempre emissão de maior energia (materiais que emitem no azul). A transferência de energia pode ser via mecanismo de Förster<sup>85</sup> ou mecanismo de Dexter<sup>85</sup>. A transferência de Förster é eficaz quando a separação entre o doador e o aceptor é de 40 a 100 angstrom, ao passo que a transferência de Dexter requer uma separação de 10 angstrom aproximadamente.

A cor selecionada no sistema doador-aceptor é obtida por alteração na concentração dos dopantes. A porção na qual a concentração de dopante pode ser variada é limitada, usualmente menor que 1% e 10% de peso para materiais fluorescentes e fosforescentes, respectivamente. Geralmente o limite superior para a

concentração de dopantes é ditado pela formação de agregados, sendo que maiores concentrações levam a auto-extinção e processos não radiativos.

Na adição de dopantes, a taxa de energia transferida para cada um e a transferência de energia entre eles também determinam as características dos espectros. Por exemplo, um sistema de simples dopante pode ser muito rápido, saturando todos os sítios de doador, levando a alteração das características do espectro para alta densidade de corrente no dispositivo ou alta intensidade de excitação nas medidas de PL. Similarmente, no caso de multi dopantes a emissão dos dopantes de maior energia aumenta para ocupar os estados de menor energia. Portanto, a razão da concentração de dopantes precisa ter um rigoroso balanceamento para a emissão branca estável sobre perfeitas condições de operação do dispositivo.

#### **2.4.6.2. Estrutura em multicamadas**

A concepção de estrutura multicamadas permite controlar as características do espectro por ajuste da zona espacial da recombinação de éxcitons. Nestas estruturas, diferentes camadas emissoras de cores primárias ou complementares podem produzir luz branca<sup>85</sup>. As camadas emissivas na estrutura em multicamadas são colocadas de tal modo que o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o orbital mais baixo desocupado (LUMO) das camadas adjacentes são tais que a barreira de injeção de cargas de um material para o outro seja minimizada.

A estrutura multicamadas pode também ser usada na estratégia do sistema doador-aceptor, em algumas destas camadas. A camada dopada da estrutura multi camadas também aplica o conceito de transferência de energia, mas são evitadas as transferências de energia entre dopantes, a camada emissiva deve ser dopada apenas com um dopante. A transferência de energia entre as camadas pode ocorrer nos dispositivos dopados e não dopados. Isto também pode ser utilizado na transferência de éxcitons para as camadas adjacentes para obter emissão destas camadas.

A zona de recombinação de excitons e, portanto a emissão da cor destes dispositivos é fortemente dependente da espessura da camada emissora e da tensão aplicada.

Um aumento da espessura em uma camada particular pode aumentar a emissão daquela camada, desde que os éxcitons encontrem uma dificuldade para difundir para a outra camada e recombinem nesta camada.

A cor da camada emissora dopada bem como a eficiência quântica externa é também dependente da concentração e localização dos dopantes, desde que os éxcitons tenham que ser capturados pelos dopantes.

Para aumentar o controle sobre a zona de recombinação de éxcitons e melhorar a eficiência dos dispositivos, as camadas emissoras são separadas por uma camada barreira. Esta camada barreira possui HOMO e LUMO que ajudam no bloqueio de buracos e elétrons que vem do anodo ou do catodo, respectivamente.

Devido ao bloqueio dos portadores de carga, éxcitons são gerados mais eficientemente nas camadas emissoras. Além disso, esta camada pode também impedir difusão dos éxcitons de uma camada para outra. Este aumento da probabilidade de decaimento de éxcitons produz aumento na eficiência do dispositivo. Também é observado que a dependência do espectro de emissão com a densidade de corrente é reduzida por introdução da camada bloqueadora.

A espessura, o LUMO e o HOMO da camada bloqueadora são parâmetros importantes para o controle da distribuição dos portadores de carga em ambos os lados da barreira. Se a camada bloqueadora é espessa, pode impedir completamente a propagação dos buracos e elétrons, e se a camada for fina pode permitir o transporte dos portadores através de tunelamento, em ambos os casos a cromaticidade e a eficiência dos dispositivos são afetados.

Os principais obstáculos no dispositivo multi camadas são as variações de cores com a tensão aplicada e a dificuldade nos processos de fabricação, porque que as camadas múltiplas não podem ser depositadas com solvente que dissolva a camada anterior.

#### **2.4.6.3. LEDs brancos baseados na emissão de exciplexo/excímico**

Outro método para a emissão de luz branca é a formação do estado excitado de complexos conhecidos como exciplexos e excímeros. A emissão destas espécies é consideravelmente deslocada para o vermelho e apresenta uma banda alargada quando comparada com a emissão de moléculas individuais. Se duas moléculas são diferentes o complexo de transição é denominado de exciplexo, para moléculas iguais, excímico. Mazzeo *et al*<sup>88-90</sup> obteve luz branca de blenda de dois diferentes

emissores no azul tendo significativa sobreposição espacial entre seus LUMOs. No caso, a emissão verde vermelho do exciplexo combinado com a emissão azul das moléculas individuais gera a luz branca ou próxima da luz branca. O material matriz pode ser dopado com dois emissores, azul e vermelho, resultando em emissão verde do exciplexo, a emissão azul e vermelha do acceptor através de transferência de energia do doador.

A concepção de formação de exciplexo entre duas moléculas emissoras de azul pode ser estendida para multi camadas no qual estas estão em posições adjacentes e a formação de exciplexo ocorre nas suas interfaces. Estas moléculas são escolhidas de forma tal que uma é transportadora de buracos e a outra é transportadora de elétrons, posicionadas junto ao anodo e o catodo, respectivamente. A emissão do exciplexo é mais favorecida se a diferença entre o HOMOs e os LUMOs das duas moléculas é grande. Deve-se cuidar do acúmulo de transportadores de cargas na interface causando um aumento da probabilidade de recombinação perto da interface<sup>85</sup>.

A cor emitida por estes dispositivos é altamente dependente da espessura das camadas e do campo elétrico aplicado. A camada emissora na região do vermelho ou do verde pode também ser justaposta ao catodo se a luz branca é fraca na intensidade da emissão do vermelho ou do verde<sup>85</sup>.

Ainda outra estrutura de dispositivos envolve a formação de excimeros fosforescentes. Uma matriz orgânica de alta energia é dopada com dois emissores no azul fosforescentes<sup>85</sup>. A emissão branca é obtida por combinação da emissão do componente azul através da transferência de energia do doador e a emissão do excimero. A razão da emissão do componente emissor azul e da emissão do excimero é muito importante para o balanceamento da emissão da luz branca, portanto a concentração de dopantes é crucial<sup>85</sup>.

Há vários resultados envolvendo formação de exciplexos e excimeros que limita o desempenho dos dispositivos. Nas misturas das camadas emissoras, a formação de exciplexo é fortemente dependente da concentração, estrutura e morfologia do filme. Portanto, há um limite, pois a separação de fases ou agregação ocorre acima de uma concentração, permitindo uma sobreposição espacial dos LUMOs do doador e do acceptor.

### 3. JUSTIFICATIVA

Dispositivos orgânicos emissores de luz branca são de grande interesse devido à possibilidade de aplicações em grandes áreas e com significativa economia de energia.

Os dispositivos orgânicos diferem nas aplicações dos dispositivos inorgânicos convencionais. Inorgânicos são melhores adaptados para fontes de luz pontual de brilho intenso, como refletores, semáforos, filamentos, e lâmpadas de projeção. Os OLEDs com grande área tem aplicações difusas, como painéis e iluminação geral que podem substituir as lâmpadas fluorescentes.

As lâmpadas fluorescentes representam atualmente um grande usuário de energia elétrica no setor de iluminação, que é dominado pelos setores comerciais e industriais. Tendo como referência a distribuição de lâmpadas fluorescentes, estima-se que os OLEDs podem ocupar de 50% a 70% destes setores, permitindo uma significativa economia da energia elétrica<sup>91</sup>.

A substituição das lâmpadas fluorescentes atuais gera economia e produz benefícios ambientais: 16 milhões de toneladas métricas a menos de emissões de gás carbônico e a eliminação do mercúrio (usado em lâmpadas fluorescentes) que contaminam os aterros sanitários. Se os OLEDs alcançarem uma produção de 120 lumens por watt, existirá um enorme mercado para eles<sup>91</sup>.

Há ainda a possibilidade de controle da emissão do comprimento de onda através da tensão fornecida ao dispositivo, permitindo assim um OLED ou um sistema de OLEDs emitir cores selecionadas e ou a “cor” branca, gerando assim um enorme potencial para aplicações destes dispositivos.

## 4. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é obter um sistema polimérico que permita construir um LED com apenas uma camada emissora capaz de emitir luz branca, em função deste objetivo principal, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- 3.1. Caracterização de sistemas poliméricos eletroluminescentes que emitam luz branca, através de dopagem de polímeros de maior “gap” de energia com materiais de menor “gap”, ou através de blendas entre polímeros conjugados que emitam em diferentes comprimentos de onda.
- 3.2 Caracterizações foto e eletrofísica dos sistemas obtidos
- 3.3 Avaliações do potencial de aplicação destes materiais nos dispositivo eletro-ópticos e opto-eletrônicos.
- 3.4 Obtenções das curvas densidade de corrente elétrica em função da tensão aplicada e a curva luminância em função da tensão.
- 3.5 Otimização dos LEDs fabricados.



## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1. Espectros de absorção (UV-vis)

Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos em espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101 do Departamento de Química - UFPR. Foram adquiridos utilizando-se soluções em clorofórmio, contidas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. A varredura foi de 200 nm até 500 nm. Os filmes foram preparados por vazamento de solução sobre placas de quartzo ou vidro. Os espectros de absorção foram obtidos em temperatura ambiente tanto para soluções quanto filmes.

### 5.2. Espectros de fluorescência

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi modelo F4500 do Departamento de Química – UFPR. Foram adquiridos usando-se filmes depositados sobre placas de quartzo e também soluções em clorofórmio. O comprimento de onda de excitação foi de 380 nm. Utilizou-se cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico para as soluções. Também foram obtidos espectros de emissão em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo LS 50B na Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA).

### 5.3. Emissão de fluorescência resolvida no tempo

As curvas de decaimento de fluorescência foram obtidas em um espectrofluorímetro com resolução temporal FL900 da Edinburg Instruments do Instituto de Química – Unicamp, que usa uma lâmpada de flash constituída por eletrodos de tungstênio/tório (90/10), gás hidrogênio a uma pressão de 0,40 bar, lente condensadora de *Spectrosil* com abertura de até 40 mm, fotomultiplicadora de sincronização com um cabo de fibra óptica, completamente controlada por computador e capaz de produzir pulsos de luz de nano-segundos, com taxas de repetição maiores de 50 kHz.

A deconvolução do pulso da lâmpada foi obtida usando um software fornecido por Edinburg junto com o equipamento.

#### 5.4. Espectroscopia no estado estacionário e microscopia de fluorescência

Os espectros no estado estacionário foram obtidos em um espectrofotômetro ISS PCI Photon Counting Spectrofluorometer, intensidade da lâmpada 10 A;

(a) Para Solução: Fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de emissão entre 390 a 700 nm, e comprimento de onda de excitação igual a 380 nm. Para a obtenção dos espectros de excitação foram utilizadas as seguintes condições: intensidade da lâmpada 10 A, fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de excitação entre 250 a 450 nm, e comprimento de onda de emissão igual a 470 nm. Todas as soluções foram obtidas utilizando-se cubeta quadrada (com caminho óptico de 1 cm).

(b) Para Filme: Fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de emissão entre 390 a 700 nm, e comprimento de onda de excitação igual a 380 nm. Para a obtenção dos espectros de excitação foram utilizadas as seguintes condições: intensidade da lâmpada 10 A, fenda de excitação 1,0 mm, fenda de emissão 1,0 mm, faixa espectral de excitação entre 270 a 500 nm, e comprimento de onda de emissão igual a 530 nm. Todos os filmes foram obtidos utilizando-se laminas de quartzo. A concentração utilizada em todas as soluções foi de 1mg/5mL de clorofórmio. Os filmes foram feitos a partir destas soluções.

Microscópio óptico marca Leica, modelo DMIRB, com lâmpada de fluorescência HBO (mercúrio), lâmpada do visível Halogen Xenophot HLX 64625 100 W (12V).

#### 5.5. Espectros de Eletroluminescência e curvas jxV e LxV

Dados luminância e densidade de corrente em função da tensão aplicada dos LEDs feitos na UTK (Universidade do Tennessee) foram simultaneamente obtidos com o espectro de EL pela combinação de um espectrofotômetro com um eletrômetro Keithley 2400. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente.

Para os LEDs feitos na USP–São Carlos, as medidas elétricas foram obtidas utilizando uma fonte Keithley modelo 238, aplicação de tensão desde -100 V até 100 V e a leitura de corrente de  $10^{-9}$  a 20 mA. Os espectros de eletroluminescência foram realizados com uma esfera integradora Labsphere model 1100.

## 5.6. Solventes - polímeros - moléculas orgânicas

Tolueno (Vetec, P.A) e clorofórmio (Vetec, P.A) foram utilizados como recebidos. Lapps 10 (PDHF) foi sintetizado pela equipe do LAPPS conforme referência 25, lapps 16 (PDHFPPV) foi sintetizado pela equipe do LAPPS conforme referência 26, complexo de európio sintetizado pela equipe do LAPPS conforme referência 92. MEH-PPV (Aldrich), DCM (Acros Organics), Alq 3 (Aldrich), PVK (Aldrich), Rubreno (Aldrich) e PEDOT-PSS (Bayer) foram utilizados como recebidos.

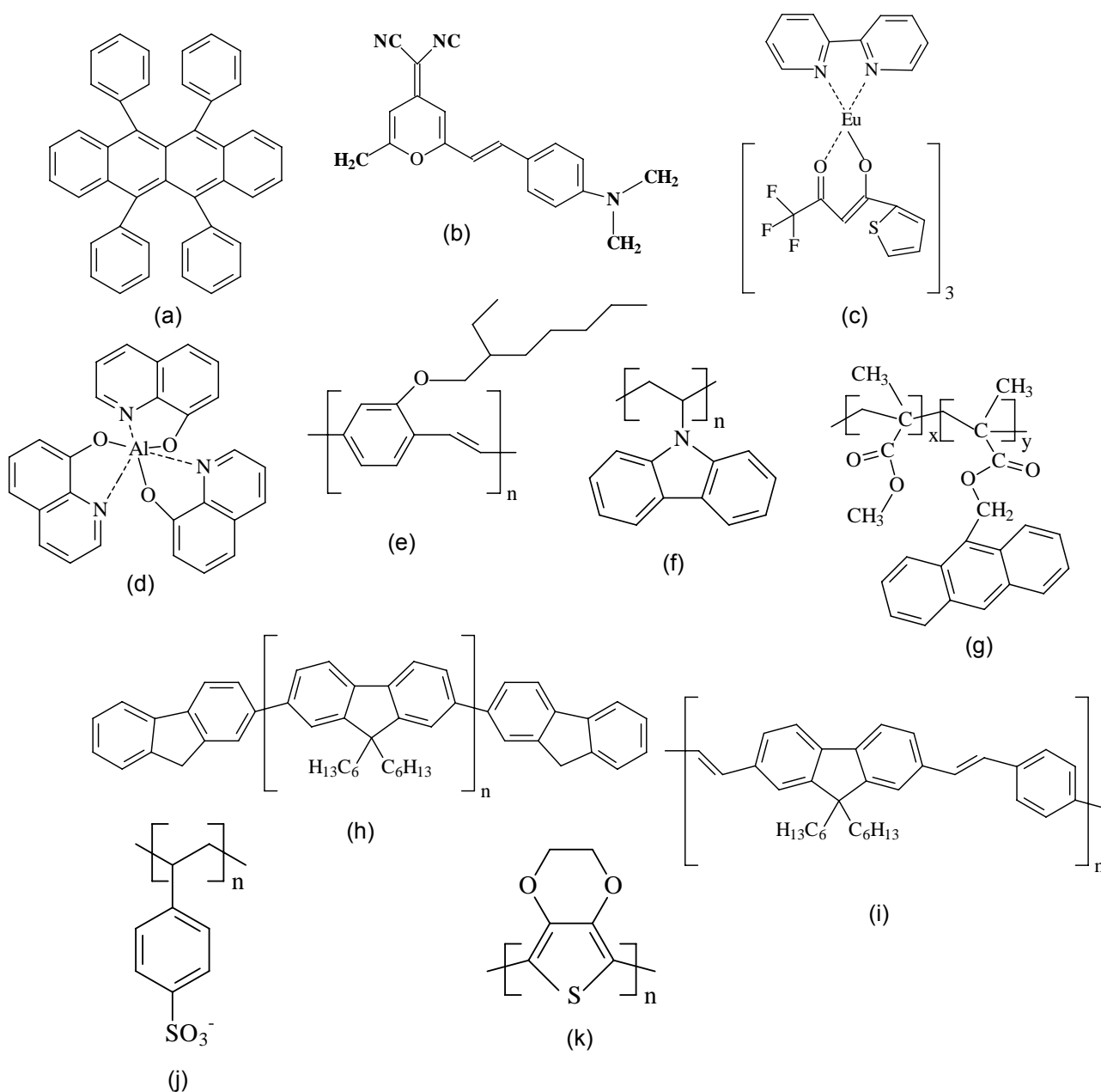


Figura 27: Estruturas dos materiais orgânicos emissores utilizados nesta tese, (a) rubreno, (b) DCM, (c) Complexo Európio, (d) Alq 3, (e) MEH-PPV, (f) PVK, (g) PMMA-co-PMMANT, (h) Lapps 10 – PDHF, (i) Lapps 16 – PDHFPPV, (j) PSS e (k) PEDOT.

## 5.7. Procedimentos experimentais

Aqui serão apresentados os procedimentos de limpeza dos substratos para o estudo fotofísico das diversas composições e a preparação dos substratos para confecção dos LEDs.

### 5.7.1. Limpeza substrato

A natureza das interfaces substrato/polímero é de fundamental importância para o estudo das propriedades ópticas e elétricas dos polímeros conjugados e de seus dispositivos eletrônicos. Desse modo, a limpeza dos substratos deve ser realizada rigorosamente antes da deposição dos filmes poliméricos.

Para a limpeza das lâminas de quartzo e vidro, foi utilizado o método RCA<sup>93, 94</sup> de hidrofilição (Werner Kern desenvolveu este procedimento em 1965 trabalhando para Radio Corporation of America – então o nome RCA). Nesse método, os substratos são imersos em uma solução 1:1:5 (em volume), respectivamente, de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 28%, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% e de água destilada. A solução é aquecida até 75°C, permanecendo nessa temperatura por 10 a 15 min, em seguida as laminas são retiradas e lavadas com água destilada em abundância. Uma solução de 1:1:6 (em volume), respectivamente, de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e de água destilada é aquecida até 70°C, as laminas são imersas entre 10 a 15 min. Finalmente, as laminas são lavadas em água destilada em abundância, imersas em acetona aquecida, depois em álcool isopropílico em ebulição e secas em nitrogênio.

Para limpeza dos substratos vidro/ITO, foi utilizado o método proposto por Kim *et al*<sup>95</sup>. As lâminas são limpas com solução de água régia diluída (20  $\text{H}_2\text{O}$  : 1  $\text{HCl}$  : 1  $\text{HNO}_3$ ) em ultra som por 15 min, após são lavadas com água destilada em abundância, em seguida, as lâminas são limpas com acetona, seguido de álcool isopropílico aquecidos e secas com nitrogênio.

### 5.7.2. Confecção dos substratos para os LEDs

Em geral os LEDs com camada orgânica são preparados com uma camada de material ativo (polímero) depositada sobre o ITO que foi previamente depositado sobre um substrato (por exemplo, vidro). A confecção dos padrões do ITO sobre o substrato de vidro é importante tanto para controle da região emissiva do dispositivo, quanto para o controle de curto circuitos e a difusão do solvente entre os eletrodos.

Substratos recobertos com uma fina camada de ITO, disponíveis comercialmente, foram submetidos a um processo químico de corrosão conforme descrito na Ref [96].

### **5.7.3. Construção dos LEDs**

#### **5.7.3.1. LEDs construídos na UMASS – Universidade de Massachusetts**

Os dispositivos foram confeccionados e caracterizados por um sistema construído no laboratório do Departamento de Ciências e Engenharia de Polímeros da Universidade de Massachusetts (Amherst, EUA). As soluções dos polímeros sintetizados (10 mg/ml em clorofórmio) foram filtradas em filtros da marca Millipore com porosidade de 0,2  $\mu\text{m}$  e foram depositadas pelo método da deposição rotacional (1500 rpm) em placas de ITO previamente recobertas com poli(etilenodioxo)tiofeno (PEDOT-PSS) - (Bayer) em atmosfera de nitrogênio, foram obtidos filmes com 75 nm de espessura. O cálcio foi evaporado sobre o polímero sob vácuo de  $10^{-7}$  Torr, formando uma camada de aproximadamente 400 nm, e em seguida protegido por uma camada de alumínio<sup>97</sup>.

#### **5.7.3.2. LEDs construídos na UTK – Universidade do Tennessee**

Placas de vidro, de dimensões 100 x 100 mm, recobertas parcialmente com uma camada de 60 nm de ITO, obtidas comercialmente, foram submetidas a um banho ultra-sônico inicial em  $\text{CHCl}_3$ , durante trinta minutos, com o objetivo de remover qualquer tipo de contaminante que pudesse afetar as conexões elétricas.

Terminado o banho ultra-sônico, as placas foram secas em estufa, sob vácuo a 100 °C, durante 2 horas. As conexões elétricas consistiram de três fios de cobre em um dos lados da placa, que não continha ITO, e somente uma conexão na face paralela, contendo a camada de ITO, no sentido perpendicular aos anteriores. Para que o processo fosse facilitado, utilizou-se um molde padrão, o qual permite a confecção de quatro diodos ao mesmo tempo. A finalização das conexões foi feita com epóxi condutor, curado a 300 °C, durante 30 min. Os diodos foram novamente submetidos a um banho ultra-sônico de 1 hora em  $\text{CHCl}_3$  e secos em estufa a vácuo, durante uma noite.

Amostras de material polimérico foram pesadas e diluídas em  $\text{CHCl}_3$  (20 mg/mL, aproximadamente). Após completa dissolução, a solução foi filtrada (Milipore, 0,45  $\mu\text{m}$ ).

Os diodos foram, então, colocados em um “spin coater” um equipamento de base giratória regulável, no qual o diodo é fixado por um sistema de vácuo, onde recebeu uma camada da solução polimérica e foi submetido à rotação de 2000 rpm, esse processo foi executado em câmara inerte. Foram obtidos filmes com 80 nm de espessura

Depois dessa etapa os diodos foram novamente colocados em estufa a vácuo para a secagem do filme polimérico durante 2 horas, a 60 °C. Os diodos foram, então, colocados em uma segunda câmara inerte, destinada à colocação dos diodos nas respectivas máscaras, as quais definiram as dimensões reais da área emissora de luz no dispositivo. As máscaras foram então colocadas na evaporadora a alto vácuo, juntamente com uma pequena quantidade do metal a ser evaporado, no caso, alumínio.

Os diodos foram construídos e caracterizados nos laboratórios coordenados pelo Prof. Dr. Bin Hu, na Universidade do Tennessee em Knoxville - USA.

#### **5.7.3.3. LEDs construídos na USP – Universidade de São Paulo – São Carlos**

A Figura 28 mostra a estrutura dos dispositivos construídos no Instituto de Física da USP - São Carlos. Foi feita uma máscara de litografia no ITO, deixando 3 “tiras” paralelas deste óxido. Os substratos foram submetidos à limpeza com detergente, acetona, álcool isopropílico e posteriormente foram submetidos a um processo de hidrofilição por plasma de ozônio. Em seguida foi depositada uma camada de PEDOT-PSS (Bayer) por “spin coating” a uma velocidade de 4000 rpm, obtendo-se uma espessura de 60 nm. Foi efetuada a cura do PEDOT-PSS em um “hot plate” a 200°C por 5 minutos. Em seguida, os substratos foram introduzidos na glove-box InerTec AG, e lá mantidos, protegidos da ação do ar e da água (a quantidade de oxigênio e de umidade inferiores a 1 ppm). As soluções poliméricas também foram feitas no interior da Glove-Box. As soluções foram feitas em clorofórmio com 25 mg/mL de concentração. Em seguida foi feita a deposição da camada polimérica, utilizando uma rotação de 3000 rpm (foram obtidos filmes de 70 nm), e posteriormente os filmes foram curados em um “hot plate” por 20 min. a

100°C. Após este procedimento, foram montadas as máscaras para a metalização. Duas tiras de alumínio foram depositadas, perpendiculares as 3 tiras de ITO, fazendo com que nas intersecções formassem “pixels”. Para cada amostra, foram obtidos 6 “pixels”. Uma camada de alumínio com 100 nm de espessura foi depositada por metalização.

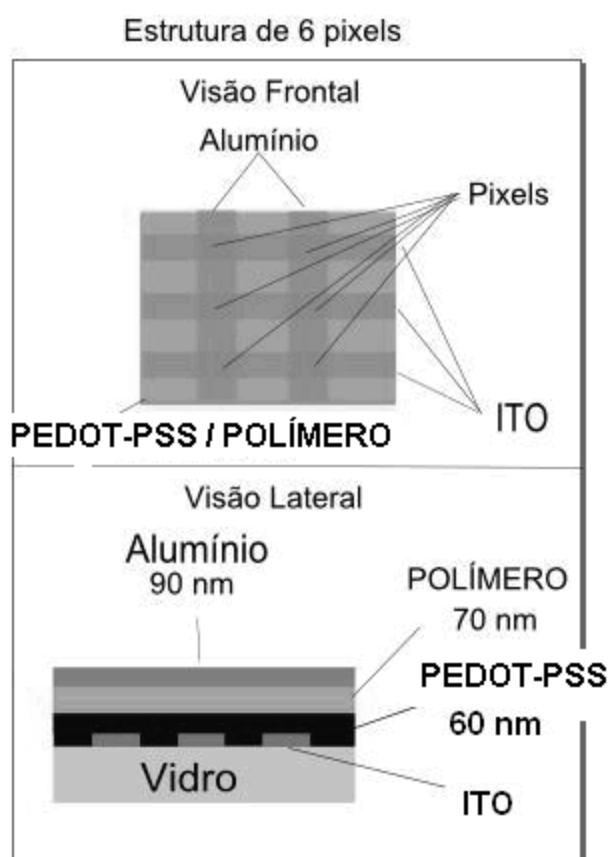


Figura 28: Estrutura dos LEDs fabricados na USP – São Carlos.

#### 5.7.4. Coordenadas CIE

As coordenadas CIE foram calculadas através dos dados dos espectros de emissão de fluorescência ou eletroluminescência aplicados no programa *cie\_31\_xyz.xls*<sup>98</sup>.

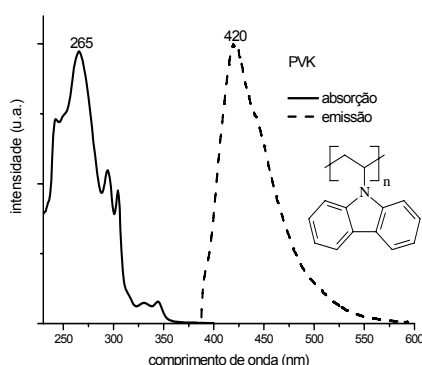
## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1. Experiências preliminares

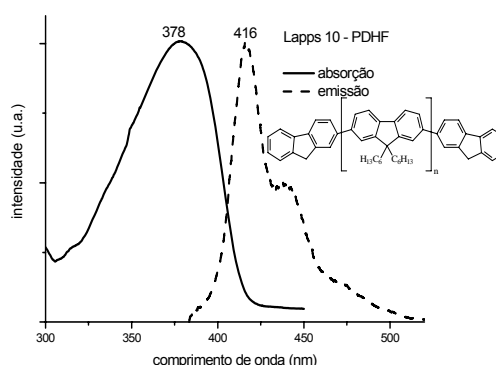
Com o objetivo de obter e caracterizar sistemas poliméricos para a construção de dispositivos eletroluminescentes emissores de luz branca. Foi desenvolvida uma pesquisa preliminar para se estabelecer quais componentes orgânicos seriam utilizados, considerando que a emissão branca pode ser obtida pela combinação das emissões azul, verde e vermelho ou através de cores complementares<sup>85</sup>.

Foram obtidos espectros de absorção e emissão de soluções de vários polímeros e moléculas orgânicas. Para emissão na região do azul foram realizados estudos com polivinilcarbazol (PVK), poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de 9 etil antracênica) (PMMA-PMMANT) e poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil) (LAPPS 10 – PDHF). Já para a escolha do emissor verde, foram testados o tris-(8-hidróxido quinolina) alumínio (Alq3) e o poli(9,9'-n-dihexil-2,7-fluorenodilvinileno-alt-1,4-fenilenovinileno) (LAPPS 16 – PDHFPPV). Para completar o sistema foram testados como emissor vermelho, rubreno, 4-(dicianometileno)-2-metil-6-(p-dimetilaminostiril)-4H-pirano (DCM), poli[(2-metóxi,5-hexilóxi)-p-fenilenovinileno] (MEH-PPV) e complexo de európio, cujas estruturas são mostradas na Figura 27.

A Figura 29 mostra os espectros de absorção e emissão dos componentes estudados, as estruturas de cada componente também são mostradas.

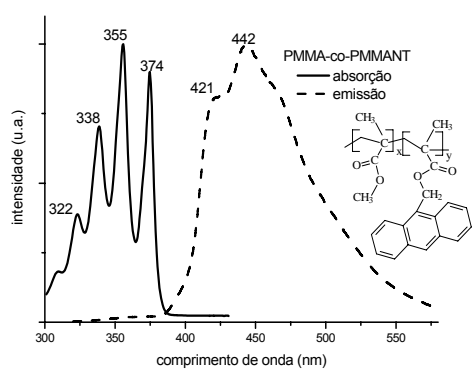


(a)

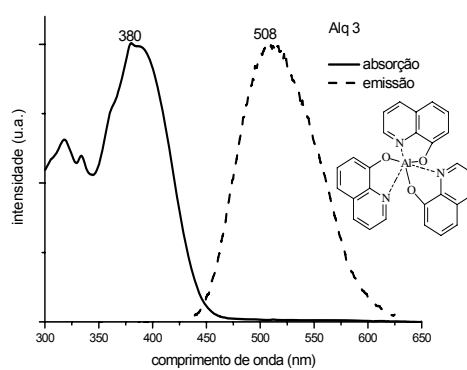


(b)

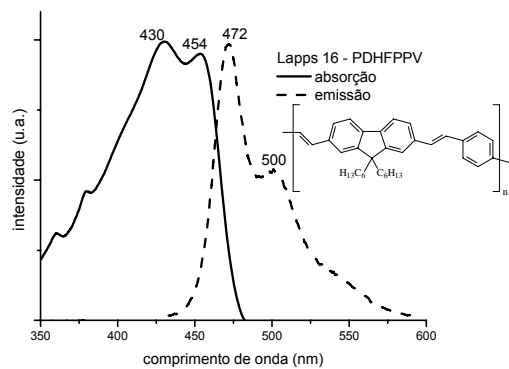




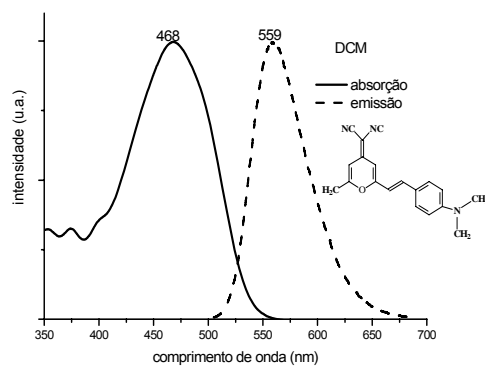
(c)



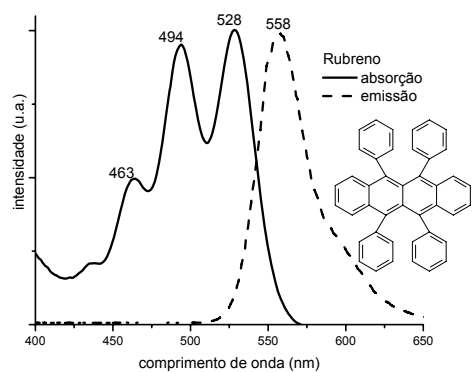
(d)



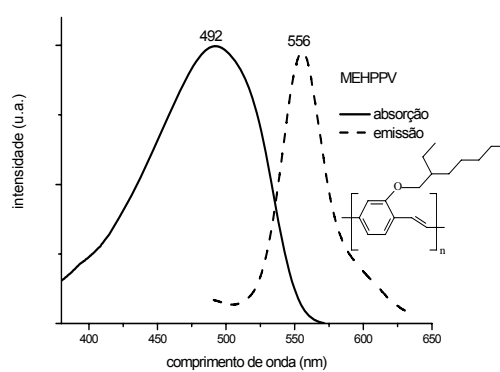
(e)



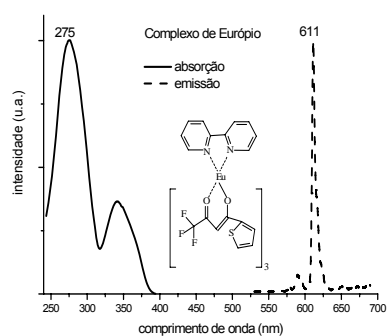
(f)



(g)



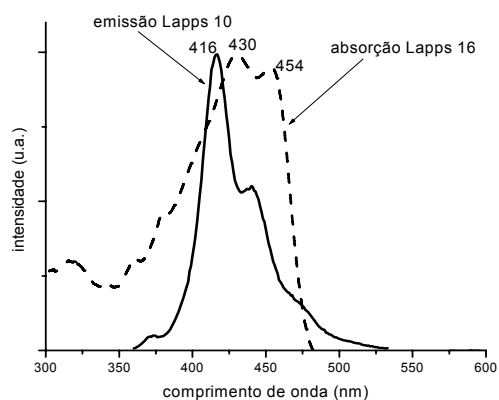
(h)



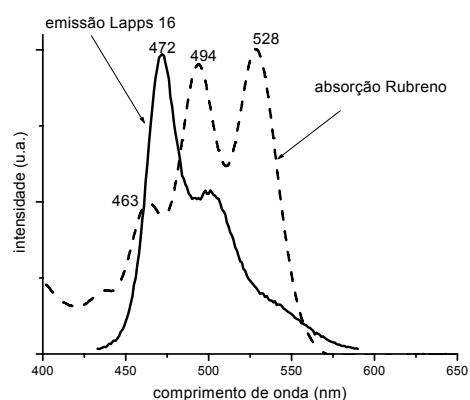
(i)

Figura 29: Espectros de absorção e emissão dos materiais inicialmente estudados nesta tese, (a) PVK, (b) Lapps 10 - PDHF, (c) PMMA-co-PMMANT, (d) Alq 3, (e) Lapps 16 - PDHFPPV, (f) DCM, (g) Rubreno, (h) MEH-PPV, (i) Complexo de Európio.

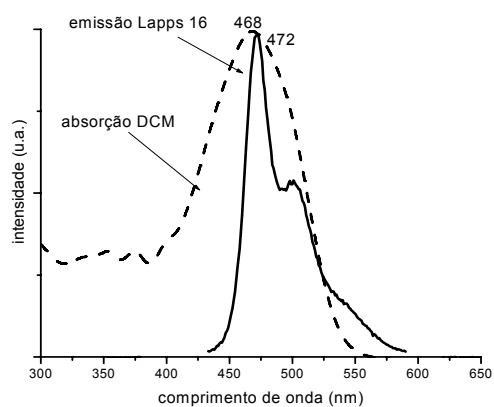
A Figura 30 mostra a existência de sobreposições dos espectros de absorção e emissão dos diferentes componentes, condição necessária para a transferência de energia entre os componentes do sistema polimérico.



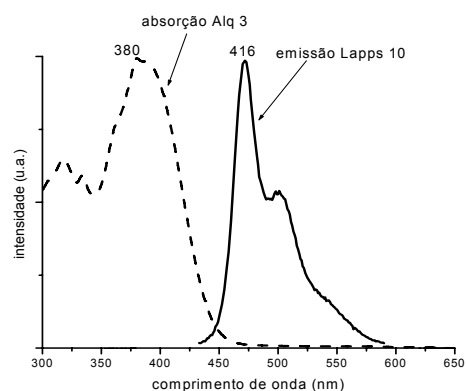
(a)



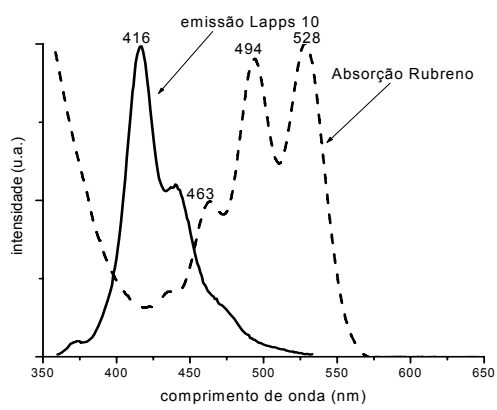
(b)



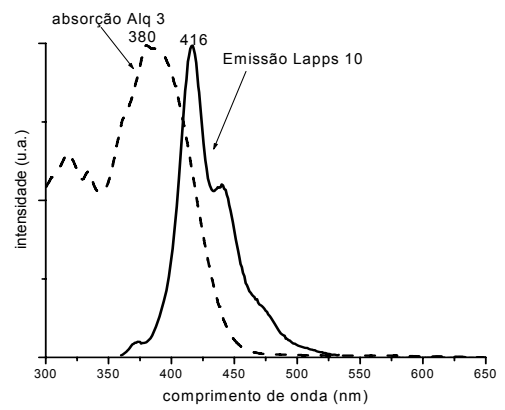
(c)



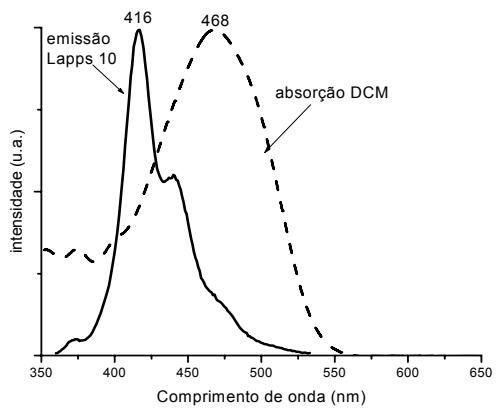
(d)



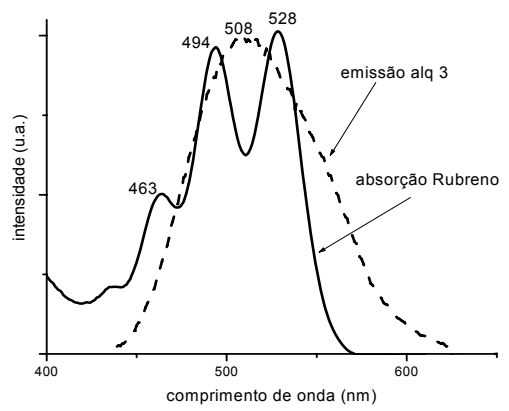
(e)



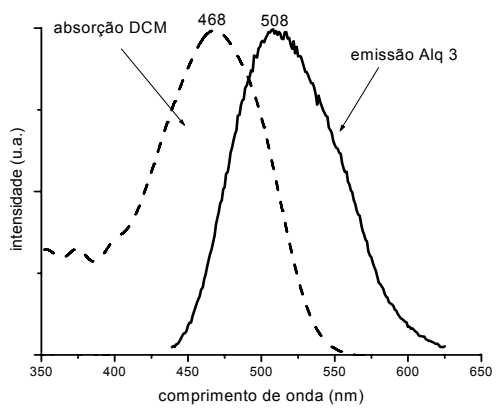
(f)



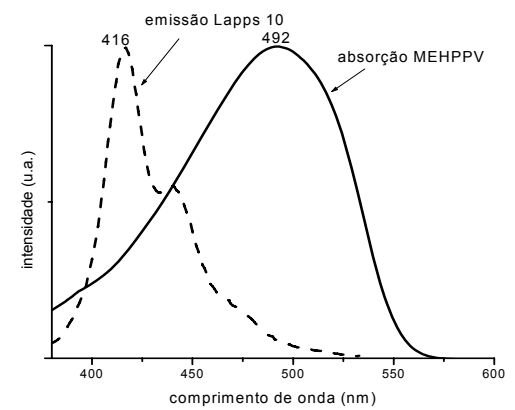
(g)



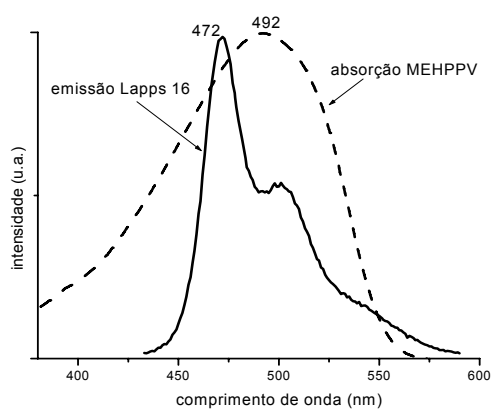
(h)



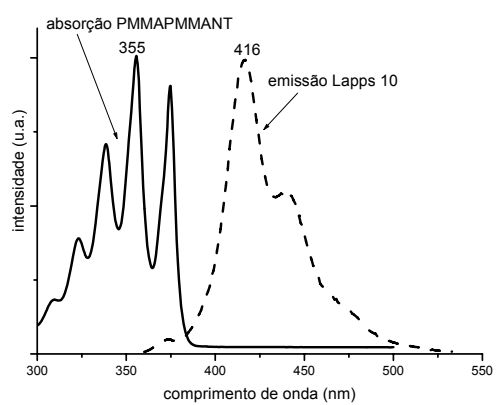
(i)



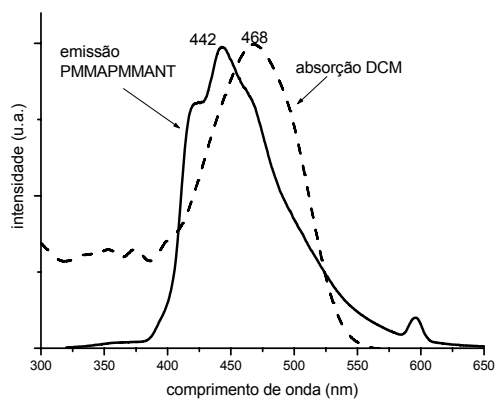
(j)



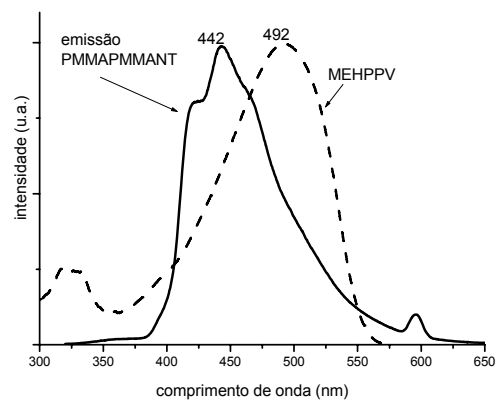
(k)



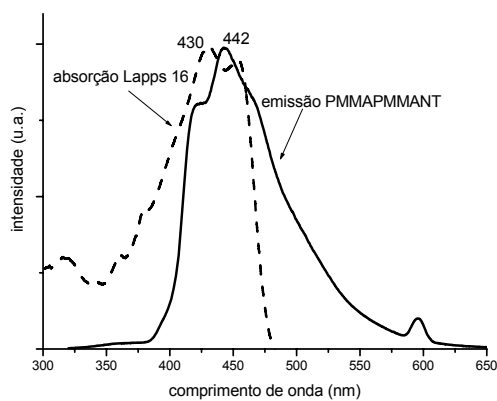
(l)



(m)



(n)



(o)

Figura 30: Sobreposição dos espectros de emissão e absorção dos vários materiais utilizados nesta tese.

Foram estudadas várias combinações, observando a sobreposição entre os espectros de absorção e emissão dos componentes para avaliar a transferência de energia e o comportamento com a variação da concentração.

As figuras seguintes mostram os espectros de emissão de diversas soluções com diferentes razões. Observa-se uma razoável facilidade na modulação do espectro de emissão, facilitando o controle da transferência de energia entre os vários componentes do sistema. Observa-se também que a concentração da molécula emissora na região do vermelho na solução deve ser muito maior que as concentrações dos emissores no azul e no verde, o que permite concluir que a transferência de energia ocorre na solução, porém a população de emissores vermelhos deve ser elevada, aumentando a probabilidade de moléculas emissoras no vermelho de se encontrarem relativamente próximas às moléculas emissoras na região do azul ou do verde.

A Figura 31 mostra os espectros de emissão de soluções  $10^{-5}$  molar contendo Lapps10 e Lapps16 com diferentes proporções dos componentes em p/p. A excitação foi no comprimento de onda de absorção do Lapps10 (380 nm). Observa-se que ocorre uma parcial transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16, as relações entre as intensidades dos picos de emissão dos dois componentes estão compatíveis com a proporção de cada componente na mistura.

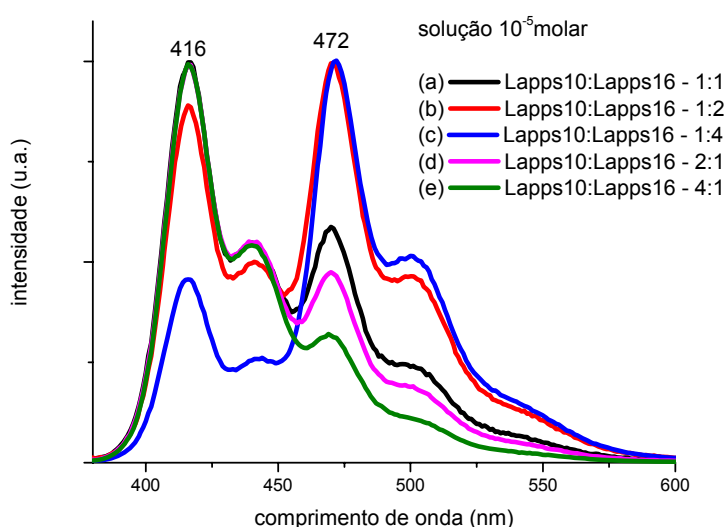


Figura 31: Espectros de emissão de soluções ( $10^{-5}$  molar) de composições com diferentes proporções de Lapps10 e Lapps16.

Na Figura 32 são mostrados os espectros dos filmes (PL) correspondentes as composições mostradas na Figura 31. A transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16 mostrou-se mais significativa quando comparada à transferência nas soluções. Observa-se na curva b, proporção 1:2 – Lapps10: Lapps16, respectivamente, ocorre maior transferência de energia. O pico de emissão do Lapps10 é quase totalmente suprimido, mas na composição 1:4 – Lapps10: Lapps16, conforme curva c, o aumento da quantidade de Lapps16 de 2 para 4 produz uma redução da transferência de energia, aparecendo o pico de emissão do Lapps10 com maior intensidade quando comparada com a composição 1:2.

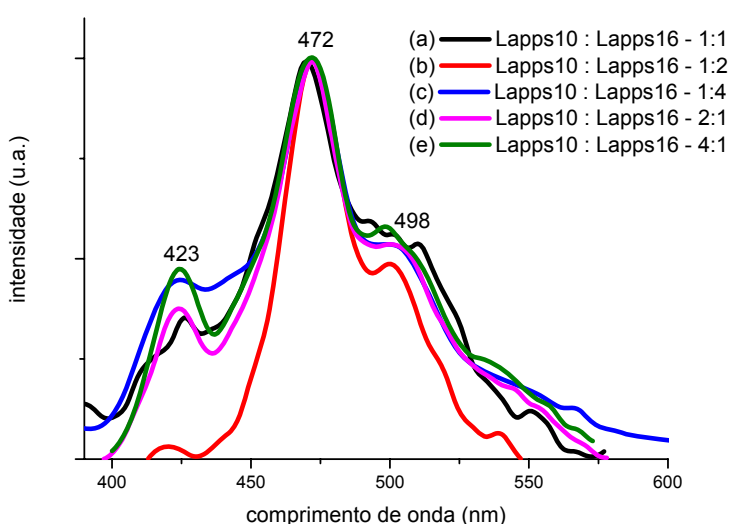


Figura 32: Espectros de emissão dos filmes das composições com diferentes proporções de Lapps10 e Lapps16. (a) 1:1, (b) 1:2, (c) 1:4, (d) 2:1 e (e) 4:1.

A figura 33 mostra os espectros de emissão do Lapps10 em várias concentrações, demonstrando que o espectro de emissão sofre pequena alteração com a concentração e o espectro de PL mantém o mesmo perfil em comparação com os espectros de emissão das soluções. O pico da emissão ocorre em 417 nm e um ombro na região próximo de 440 nm. Percebe-se também uma alteração na região de 500 nm, há um aumento da intensidade de emissão nesta região com o aumento da concentração, caracterizando a presença de novas espécies emissoras.

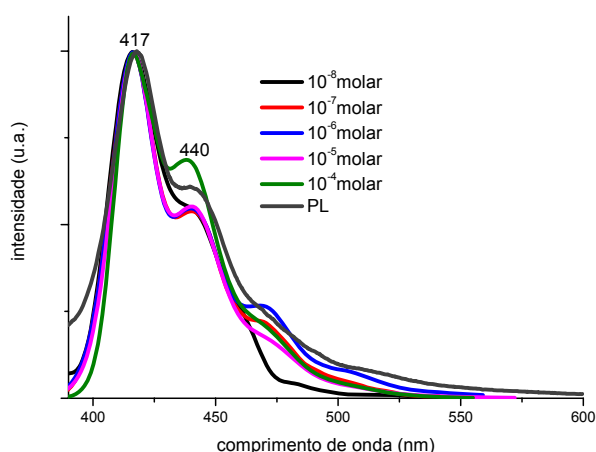


Figura 33: Emissão de fluorescência do Lapps 10, soluções em clorofórmio com concentrações  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  molar e estado sólido.

A Figura 34 apresenta os espectros de emissão do Lapps16 em solução com várias concentrações e o espectro de emissão no estado sólido.

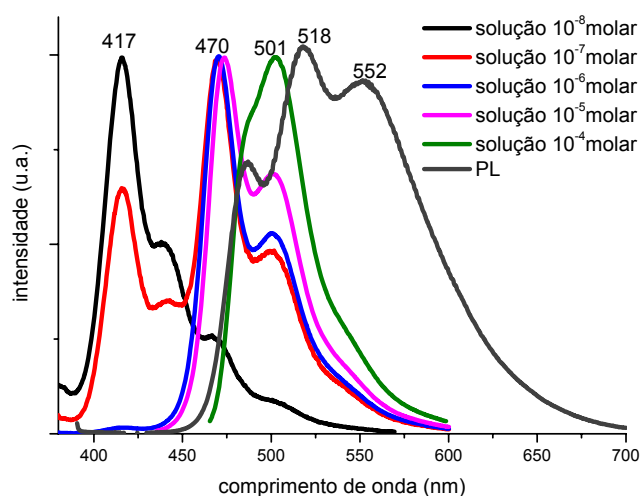


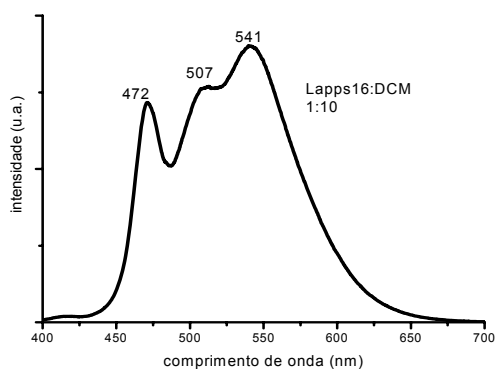
Figura 34: Emissão de fluorescência Lapps16 – soluções  $10^{-8}$  até  $10^{-4}$  molar em clorofórmio e estado sólido.

Os espectros de emissão em solução do Lapps16 revelam um forte deslocamento para a região de menor energia com o aumento da concentração, apresentando um pico em 417 nm para a solução mais diluída ( $10^{-8}$  molar), um ombro em 440 nm e um segundo ombro em 470 nm, percebe-se um terceiro ombro com pouca intensidade em 501 nm.

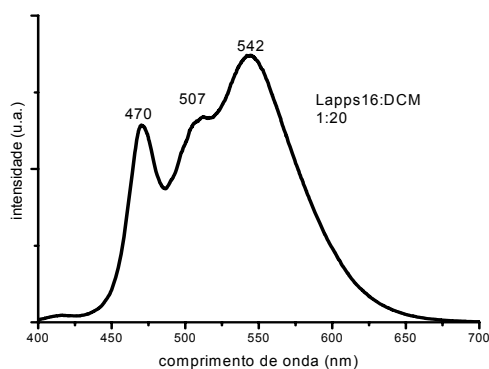
Na concentração de  $10^{-7}$  molar, ocorre uma alteração significativa nas razões entre os picos. O pico em 417 nm diminui de intensidade e o pico mais intenso surge

em 470 nm. Nas concentrações  $10^{-6}$  e  $10^{-5}$  molar desaparece o pico em 417 nm e ombro em 470 nm torna-se o pico mais intenso da emissão, o ombro em 501 nm aumenta de intensidade. Na solução de maior concentração ( $10^{-4}$  molar) a emissão em 501 nm torna-se o pico mais intenso. No estado sólido o pico da emissão é deslocado para 518 nm e o espectro se estende próximo de 700 nm. Este deslocamento caracteriza a existência de agregação no Lapps16.

Na Figura 35 são mostrados os espectros de emissão das misturas entre Lapps16 e DCM (*a*, *b*, *c* e *d*), observando uma forte transferência de energia do Lapps16 para o DCM. Da figura *a* para *c* foi mantida a quantidade de Lapps16 e aumentada a quantidade de DCM o perfil do espectro apresentou pouca alteração, ocorrendo uma pequena mudança na intensidade do pico em 506 nm, aparece o pico de emissão do Lapps16 em 472 nm e o pico de emissão do DCM em 540 nm, sofrendo pequeno deslocamento. Na Figura 35 (*d*) em comparação com a Figura 35 (*b*) foi mantida a quantidade de DCM e elevada em seis vezes a quantidade de Lapps16, o que acarretou pequeno deslocamento nas posições dos picos e um aumento da intensidade do pico em 506 nm. Em *e* foi adicionado Lapps10 na mistura, resultando na composição 6:6:20 – Lapps10: Lapps16:DCM. O espectro desta composição é mostrado na Figura 35 (*e*): observam-se os picos dos três componentes e na comparação dos espectros das Figuras 35 (*e*) com 35 (*d*), com e sem Lapps10, fica evidente a transferência parcial de energia do Lapps10 para o Lapps16, o pico em 472 nm correspondente ao Lapps16 apresenta maior intensidade em relação ao pico do DCM enquanto que na Figura 35 (*d*), apresentava menor intensidade na mesma comparação. A Figura 35 (*f*) mostra o espectro da composição Lapps10: Lapps16: DCM na proporção 8:6:20. Observa-se que há uma pequena alteração entre as razões dos picos dos componentes da mistura.

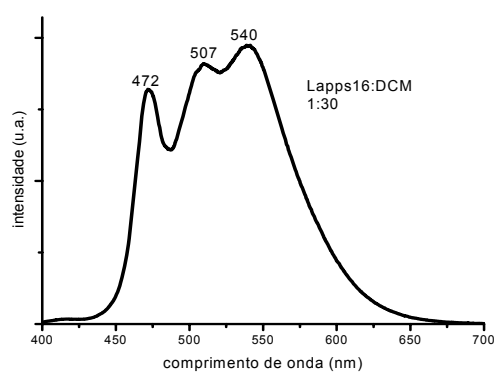


(a)

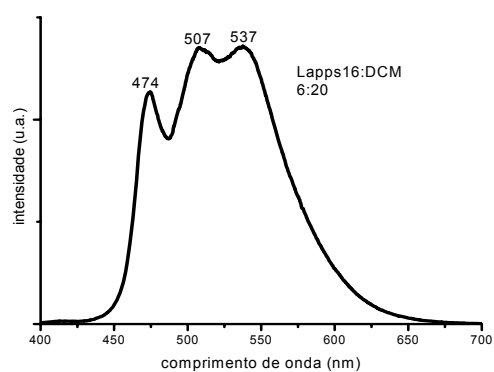


(b)

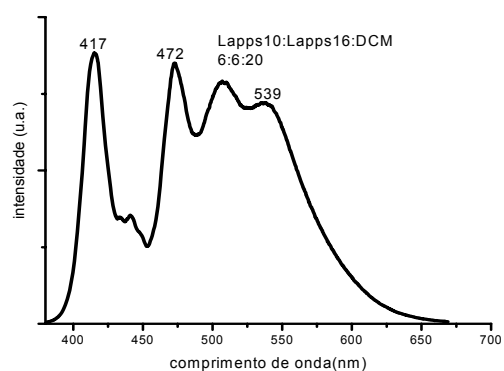




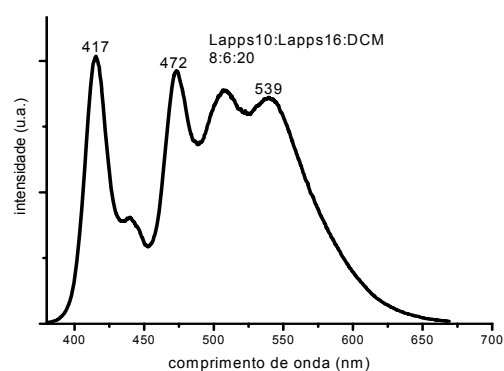
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 35: Espectros de emissão de soluções ( $10^{-5}$  molar). (a, b, c e d) Lapps16:DCM, (e e f) Lapps10:Lapps16:DCM.

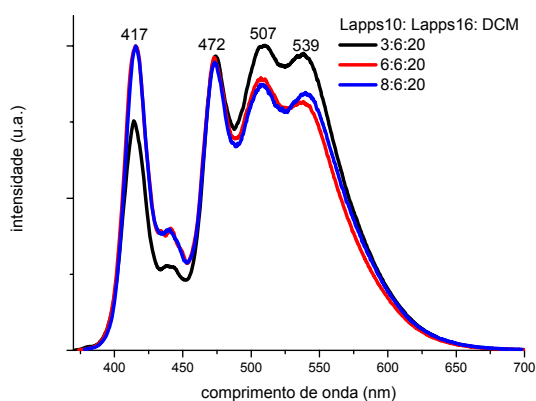


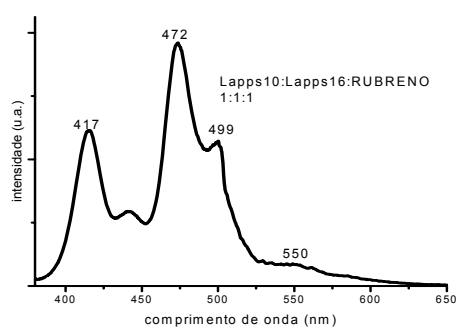
Figura 36: Espectros de emissão das misturas em solução  $10^{-5}$  molar de Lapps10:Lapps16:DCM nas proporções 3:6:20, 6:6:20 e 8:6:20 e as respectivas coordenadas CIE (0,36 ; 0,35) (0,22 ; 0,38) (0,23;0,38).

A Figura 36 mostra os espectros de emissão das misturas contendo Lapps10:Lapps16:DCM, onde foram mantidas as quantidades de Lapps16 e DCM e alterada a quantidade de Lapps10, a mistura com proporções 3:6:20 apresentou coordenadas CIE iguais a 0,36; 0,35, emissão na região do branco, com o aumento de Lapps10 há um deslocamento para a região do azul.

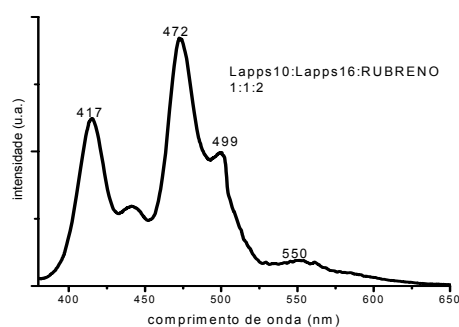
A sequência da Figura 37 mostra o comportamento no espectro de emissão de soluções contendo Lapps10, Lapps16 e rubreno. O estudo da proporção 1:1:1, Lapps10:Lapps16:rubreno (p/p), revelou conforme Figura 37(a) transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16 e para o rubreno. Apesar da intensidade do pico de emissão do rubreno ser muito pequena, é possível afirmar que houve transferência de energia para este composto, por comparação com o espectro de emissão da composição 1:1 de Lapps10:Lapps16 mostrado na Figura 31(a), neste espectro o pico de emissão do Lapps10 apresenta-se mais intenso em comparação com a emissão do Lapps16. Com a presença do rubreno, o pico de emissão do Lapps10 apresenta-se com menor intensidade em relação ao pico do Lapps16, permitindo concluir que há transferência de energia do Lapps10 para o rubreno, já esperado devido a sobreposição dos espectros de emissão do Lapps10 com o espectro de absorção do rubreno. Os espectros das composições estão apresentados nas figuras 37(a, b, c e d), onde se percebe que com o aumento da quantidade de rubreno, parte da energia do Lapps16 também é transferida para este, pois a relação entre os picos do Lapps10 e do Lapps16 é alterada, reduzindo o pico do Lapps16 e aumentando o pico de emissão do rubreno. Na Figura 37(i), composição 1:1:34 – Lapps10:Lapps16:rubreno, os picos de emissão do Lapps16 e rubreno apresentam a mesma intensidade, na Figura 37(j) está o espectro de emissão da composição 1:2:34, onde a quantidade de Lapps16 foi duplicada. O pico de emissão desse polímero aumenta significativamente em comparação com o pico de emissão do rubreno, o maior número de moléculas de Lapps16 aumenta a probabilidade de estarem mais próximas das moléculas de Lapps10, facilitando a transferência de energia.

Na Figura 37(k), o espectro apresentado é da composição 1:2:38, com o aumento da quantidade de rubreno, observa-se novamente a transferência de energia do Lapps16 para o rubreno. Controlando-se as quantidades de rubreno e de Lapps16 é possível controlar a transferência parcial de energia, conforme os espectros mostrados nas Figuras 37(l) e 37(m). No espectro da Figura 37(n), da

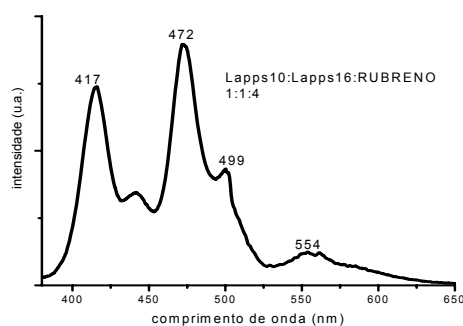
composição 1:3:62, foram obtidos os picos de emissão com aproximadamente a mesma intensidade, dos três componentes, possibilitando a obtenção de luz branca, ressaltando novamente que para aparecer a emissão do componente vermelho, é necessário uma quantidade deste componente muito maior que as quantidades dos outros componentes.



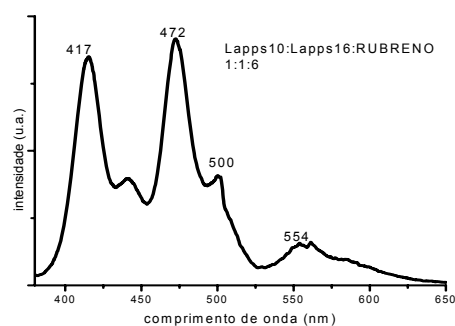
(a)



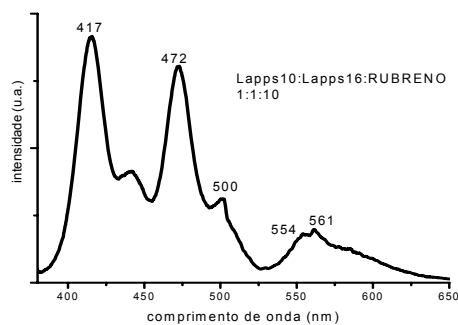
(b)



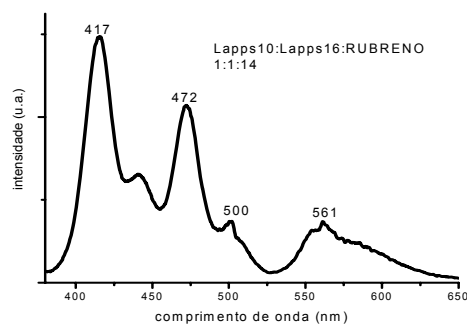
(c)



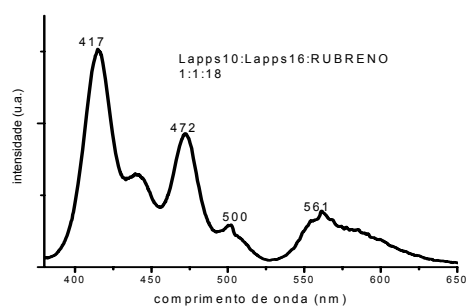
(d)



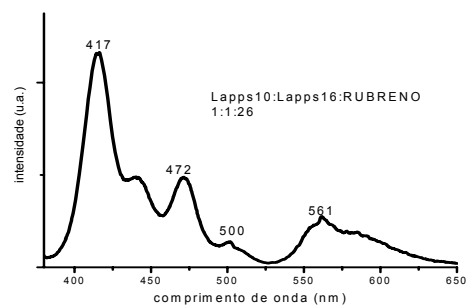
(e)



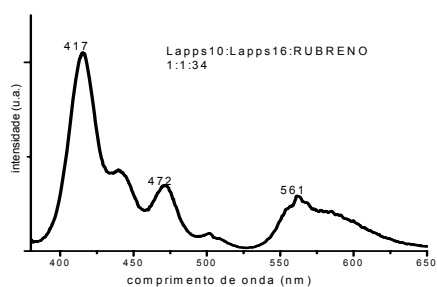
(f)



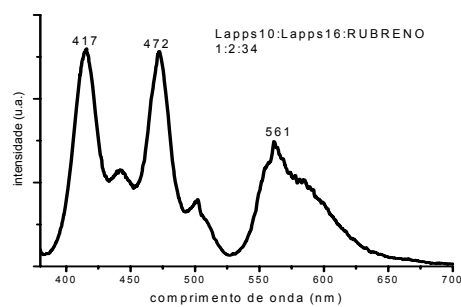
(g)



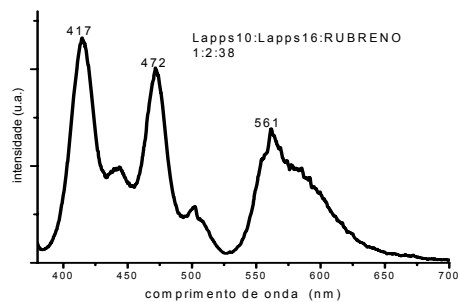
(h)



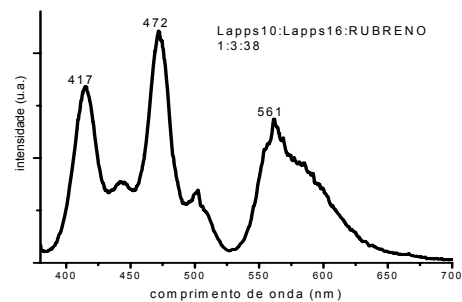
(i)



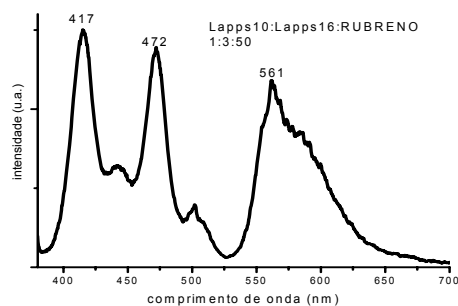
(j)



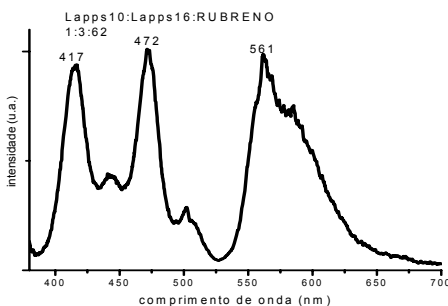
(k)



(l)



(m)



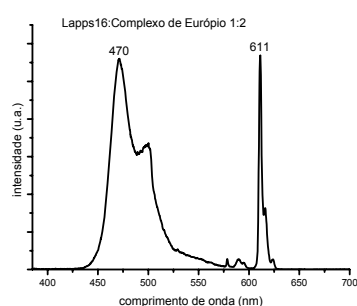
(n)

Figura 37: Espectros de emissão com diferentes concentrações contendo Lapps10:Lapps16:rubreno.

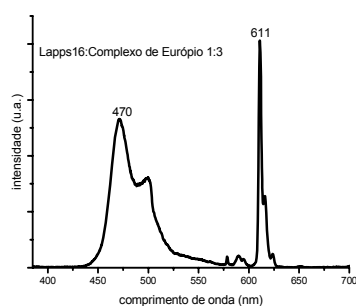
Na Figura 38 (a e b), são mostrados os espectros de emissão em solução  $10^{-5}$  molar do Lapps16 com complexo de európio. Nos espectros aparecem a emissão do

Lapps16 e o pico característico do európio em 611 nm. De *a* para *b* foi mantida a quantidade de Lapps16 e elevada a quantidade de complexo de európio, com o aumento da quantidade de complexo de európio observa-se uma menor intensidade de emissão do Lapps16 em comparação com a intensidade mostrada no espectro da Figura 38 (*a*). Parte da energia emitida pelo Lapps16 foi absorvida pelo complexo de európio. Na Figura 38 (*c*) o espectro é da mistura da composição em *b*, acrescentada Alq 3. Foram mantidas as quantidades de Lapps16 e complexo de európio, verificou-se que a presença de Alq3 impede parcialmente a transferência de energia do Lapps16 para o európio, em 38 (*d*) aumentou-se a quantidade de Alq3 e percebeu-se uma alteração da razão entre as intensidades dos picos em 472 nm e 499 nm e uma diminuição na intensidade da emissão no pico em 611 nm. Entre 38 (*e*) e 38 (*f*) foram mantidas as quantidades de Lapps16 e Alq 3 e aumentada a quantidade de complexo de európio, observando-se uma menor emissão na intensidade do pico em 499 nm e aumento da emissão do európio.

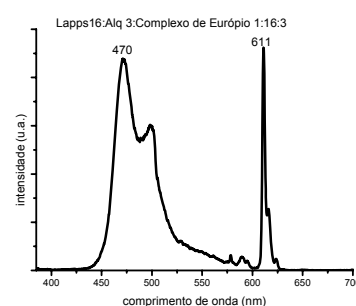
Em 38 (*g*) foi mantida a composição de 38 (*f*) e acrescentado rubreno, observando-se uma significativa transferência de energia do Lapps16 e do Alq3 para o rubreno. Em 38 (*h*) foi elevada a quantidade de Lapps16, o que acarretou um aumento na intensidade do pico correspondente a emissão deste polímero e uma alteração da razão entre os picos do rubreno e do európio. Em 38 (*i*) elevaram-se ainda mais as quantidades de Lapps16 e Alq3 e observou-se que as intensidades dos picos de emissão do Lapps16 e do rubreno aumentaram, ocorrendo nova alteração na razão entre a emissão do rubreno e do európio.



(a)



(b)



(c)

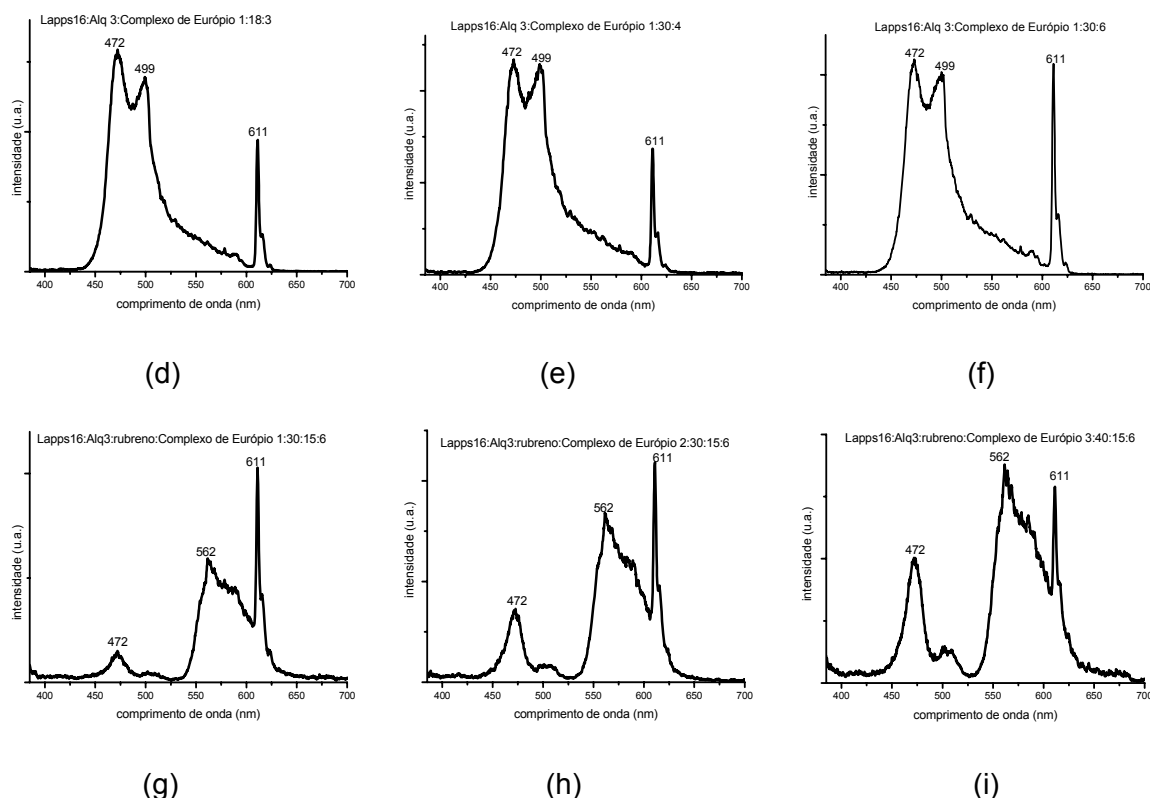
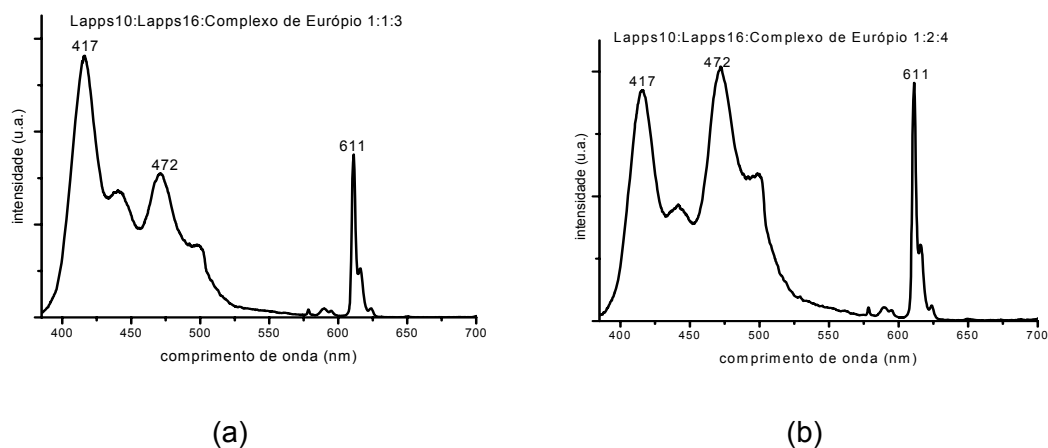


Figura 38: Espectros de emissão de combinações contendo Lapps16, Alq3, rubreno e complexo de európio.

A Figura 39 mostra os espectros de emissão das misturas Lapps10:Lapps16:complexo de európio. Entre *a* e *b* são elevadas as quantidades de Lapps16 e európio, verificou-se uma alteração entre as intensidades dos picos de emissão dos três componentes. Em 39 (c) foi acrescentada uma pequena quantidade de rubreno e percebeu-se uma transferência de energia do Lapps16 para o rubreno. Em 39 (d) foi elevada ainda mais a quantidade de rubreno, novas alterações nas razões entre os picos de emissão foram percebidas.



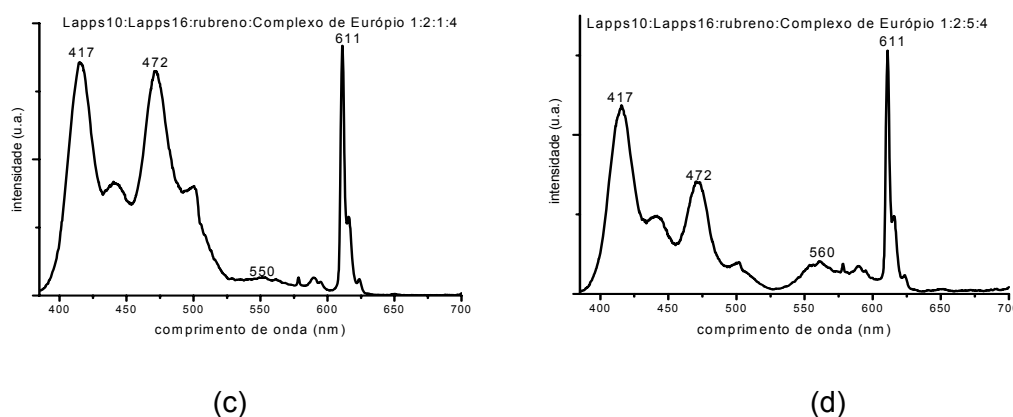
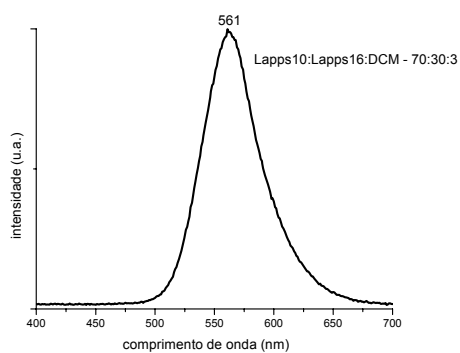


Figura 39: Espectros de emissão soluções  $10^{-5}$  molar contendo Lapps10, Lapps16, rubreno e complexo de európio.

A etapa seguinte do estudo para obter sistema polimérico emissor de luz branca foi avaliar os espectros de emissão no estado sólido, observando o perfil dos espectros em função das concentrações dos vários componentes.

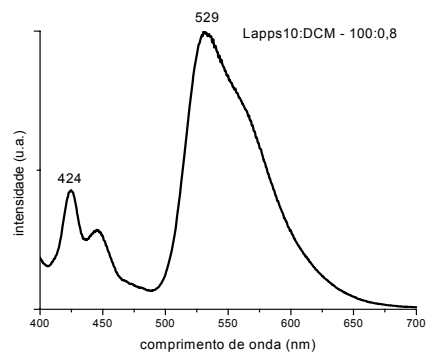
Uma das propostas para obter emissão de luz branca por um dispositivo com camada ativa orgânica eletroluminescente foi a combinação dos polímeros Lapps10, cuja emissão ocorre na região do azul com o polímero Lapps16, que emite na região do azul ou do verde, dependendo da concentração e DCM uma molécula orgânica emissora no vermelho. Para tanto, foram realizadas diferentes combinações de concentrações variadas para o estudo da transferência de energia. Na Figura 40 são mostrados os espectros de fotoluminescência e as respectivas coordenadas CIE.

A Figura 40 (a) mostra o espectro de emissão da concentração inicial para o estudo, com composição de Lapps10:Lapps16:DCM na proporção de 100:30:3, respectivamente. O perfil do espectro mostra apenas a emissão do DCM, porém, a excitação foi no comprimento de onda de absorção do Lapps10 (380 nm). O espectro revela ainda uma total transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16 e para o DCM e também a transferência total de energia do Lapps16 para o DCM. É importante ressaltar que a quantidade p/p de DCM é significativamente pequena em relação aos outros componentes, da ordem de 3% apenas.



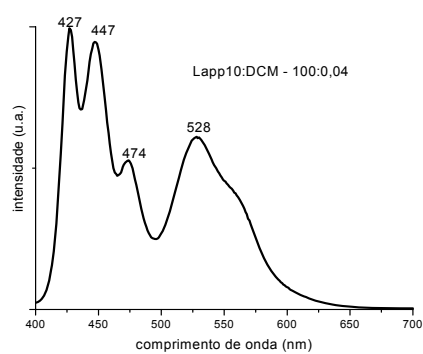
(x = 0,43 e y = 0,55)

(a)



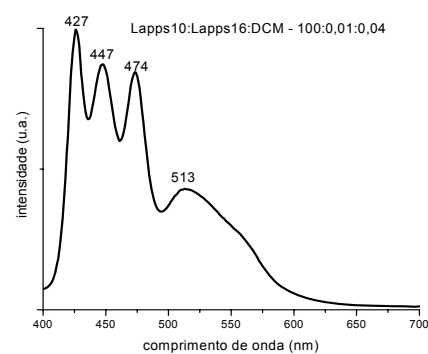
(x = 0,32 e y = 0,49)

(b)



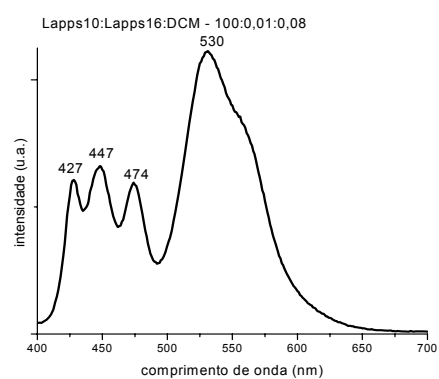
(x = 0,21 e y = 0,27)

(c)



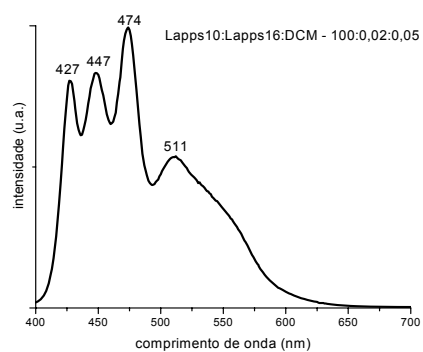
(x = 0,19 e y = 0,21)

(d)



(x = 0,25 e y = 0,41)

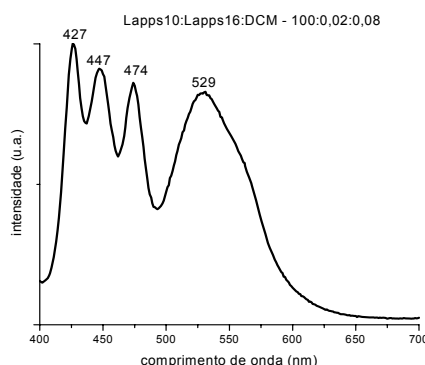
(e)



(x = 0,18 e y = 0,24)

(f)





( $x = 0,22$  e  $y = 0,31$ )

(g)

Figura 40: Espectros de fotoluminescência das misturas contendo Lapps10: Lapps16: DCM.

Diante destas observações, para melhor compreender a transferência de energia, foi feita uma composição de Lapps10:DCM na proporção de 100:0,8 (p/p). A Figura 40 (b) mostra o espectro de emissão obtido para esta composição, observando-se a emissão do Lapps10, porém com intensidade muito menor em relação a intensidade do DCM também observada no espectro. A presença das duas regiões de emissão revela uma parcial transferência de energia do Lapps10 para o DCM, e como a quantidade de DCM é muito menor em comparação com a quantidade de Lapps10 (100:0,8), concluiu-se que há uma forte transferência de energia tornando o pico de emissão do DCM muito mais intenso que o pico de emissão do Lapps10, onde a excitação foi no comprimento de onda de absorção desse (380 nm).

Para compensar esta forte e parcial transferência de energia, outra composição foi estudada, reduzindo a quantidade de DCM: Lapps10 foi misturado com DCM na proporção de 100 para 0,04 (p/p).

No espectro de emissão mostrado na Figura 40 (c) aparecem as duas bandas de emissão. É importante observar que a quantidade de DCM é muito menor do que a quantidade de Lapps10, havendo transferência de energia, mas a relação entre as intensidades dos picos de emissão dos dois componentes foi alterada em relação a composição anterior, reforçando a idéia de que é possível controlar a cor da emissão total com o controle das quantidades dos componentes.

Mantendo as quantidades de Lapps10 e DCM, foi incorporado 0,01 (p/p) de Lapps16. Na Figura 40 (d) observa-se que há uma competição entre o Lapps16 e o

DCM para a absorção da energia emitida pelo Lapps10. O espectro de emissão mostra os picos dos três componentes e também se observa uma redução da intensidade do pico de emissão do DCM em relação à composição anterior, Figura 40 (c). Esta diferença de intensidade revela que parte da energia que antes era transferida para o DCM foi absorvida pela pequena quantidade de Lapps16.

Para aumentar a intensidade do DCM, outra composição foi feita, mantendo as quantidades de Lapps10 e Lapps16 e duplicada a quantidade de DCM (100:0,01:0,08), respectivamente. A Figura 40 (e) mostra a presença das emissões dos três componentes com uma forte transferência de energia para o DCM, o aumento da quantidade de DCM provocou uma forte alteração na razão entre as intensidades dos componentes em comparação com a Figura 40 (d).

Na Figura 40 (f) foi duplicada a quantidade de Lapps16 (0,02) e reduzido a quantidade de DCM de 0,08 para 0,05, observando-se uma profunda alteração entre as intensidades dos picos de emissão relativas aos componentes: há indicação de uma maior transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16 que apresenta o pico com maior intensidade. Na Figura 40 (g) é mostrado o espectro de emissão de uma composição com Lapps10:Lapps16:DCM na proporção 100:0,02:0,08 (p/p). Novamente ocorrem mudanças nas razões entre os picos de emissão dos três componentes. O processo de controle de transferência de energia entre a matriz e o dopante é possível, porém apresenta grande dificuldade, pois pequenas alterações nas relativas concentrações implicam em significativas alterações no processo de transferência parcial de energia e conseqüentemente o controle da intensidade dos respectivos picos de emissão para obtenção da luz branca.

A Figura 41 mostra sobreposições dos espectros de emissão das composições analisadas mostradas na Figura 40, para melhor percepção das alterações espectrais resultantes com as modificações nas composições.

A possibilidade de transferência de energia somada ao excelente rendimento quântico e boa capacidade de formação de filmes, o Lapps10 foi escolhido como elemento matriz dos sistemas poliméricos. O Lapps16 também apresenta um excelente rendimento quântico, e seu espectro de absorção se sobrepõe ao espectro de emissão do Lapps10, foi escolhido para compor o sistema polimérico.

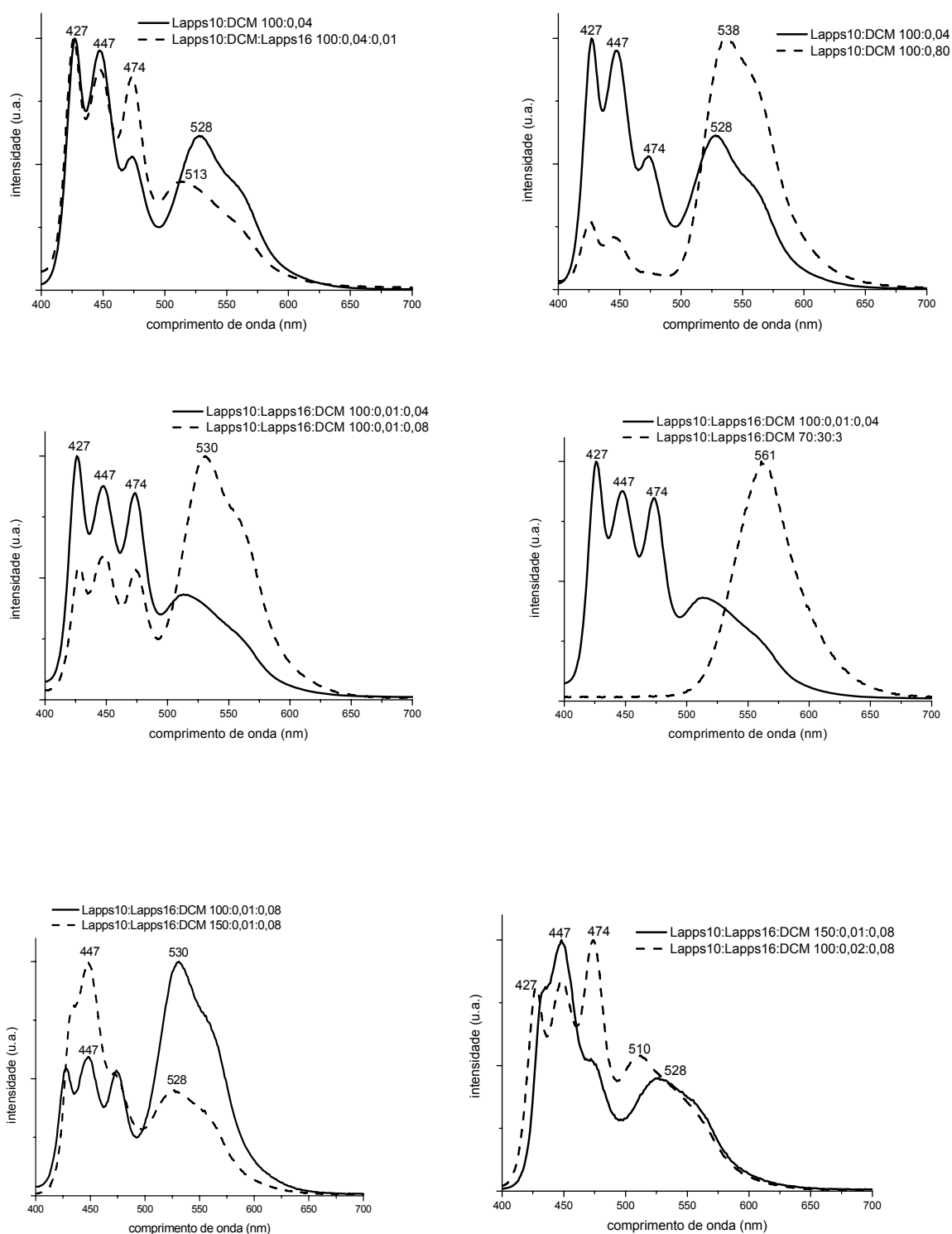


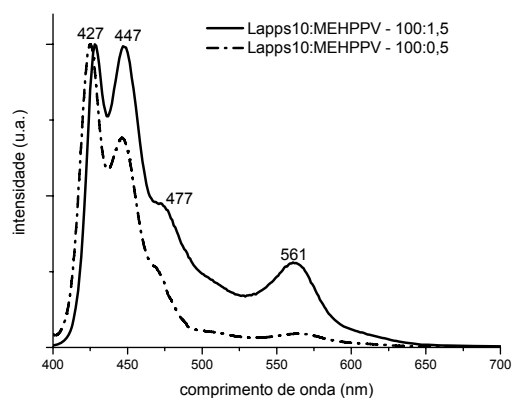
Figura 41: Sobreposições dos espectros mostrados na figura 40.

Na Figura 42 (a) são mostradas as PLs da mistura de Lapps10 com MEH-PPV em 0,5 e 1,5 (p/p), ocorre uma alteração na razão entre as intensidades dos picos em 427 nm e 447 nm; a emissão do MEHPPV na região de 561 nm fica mais evidenciada. Na Figura 42 (b) foram mantidas as quantidades de Lapps10 e MEH-

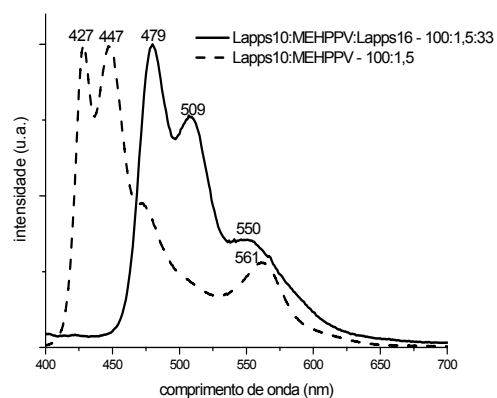
PPV (1,5) e acrescentado 33 (p/p) de Lapps16. Verifica-se que ocorre transferência total de energia do Lapps10 para o Lapps16, suprimindo totalmente a emissão do Lapps10 e também aparece a emissão do MEH-PPV no ombro em 550 nm. Na Figura 42 (c) novamente foram mantidas as quantidades de Lapps10 e MEH-PPV (0,5) e acrescentado 4,5 (p/p) de Lapps16. Em comparação com 42 (b), onde tanto a quantidade de Lapps16 quanto a quantidade de MEH-PPV são menores, predominam as emissões destes dois componentes, a emissão do Lapps10 não é totalmente suprimida, observando-se um pequeno ombro na região de 430 nm. Como a quantidade de Lapps16 do que a mostrada em 42 (b), conclui-se que parte da energia é transferida para o MEH-PPV alterando assim a razão entre as emissões dos componentes Lapps16 e MEH-PPV, conforme mostrado em 42 (d).

Na Figura 42 (e) são mostrados dois espectros de misturas Lapps10, Lapps16 e MEH-PPV com concentrações diferentes. Na combinação Lapps10:Lapps16 2,0:MEH-PPV 0,60, não aparece a emissão do Lapps10. A quantidade de Lapps16 é menor em relação a mostrada em 42 (c), mas a quantidade de MEH-PPV é maior, caracterizando a transferência de energia do Lapps10 para o MEH-PPV. Nesta combinação de concentrações de Lapps16 e MEH-PPV, desaparece totalmente a emissão do Lapps10. Nas Figuras 42 (f) e 42 (g) são mostrados vários espectros de PL onde são mantidas as quantidades de Lapps10 e Lapps16 (0,02) e elevada gradativamente a quantidade de MEH-PPV, verificando-se um aumento gradativo da emissão do MEH-PPV. Quando a quantidade de MEH-PPV é da ordem de 6,30 (p/p) aparece o pico característico da emissão deste.

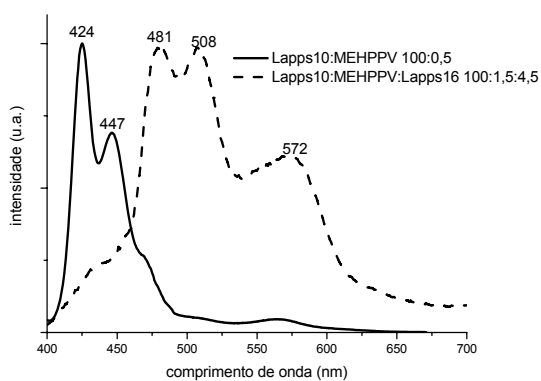
Na Figura 42 (h) é feita a comparação entre os espectros das concentrações Lapps10:Lapps16(0,02):MEH-PPV(6,30) e Lapps10:Lapps16(0,04):MEH-PPV(6,30). O aumento do Lapps16 impede parcialmente a transferência de energia do Lapps10 para o MEH-PPV e a emissão do Lapps10 é mais acentuada, observando-se a região de emissão do Lapps16 e o pico do MEH-PPV. Através destas comparações é possível perceber que o controle da emissão dos três componentes é rigorosamente dependente da concentração, há transferências parciais de energia entre os três componentes.



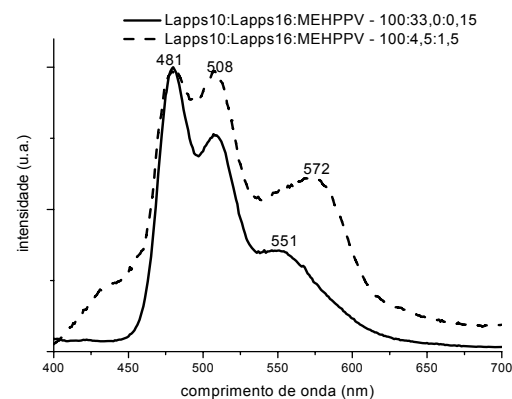
(a)



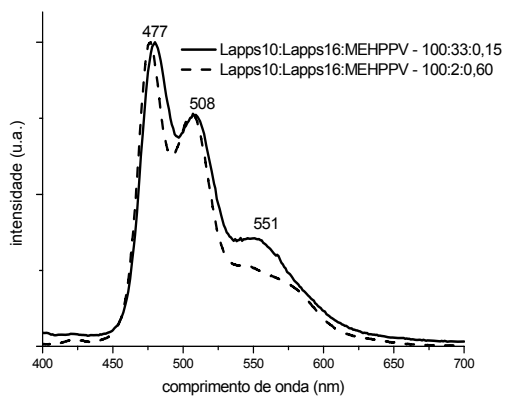
(b)



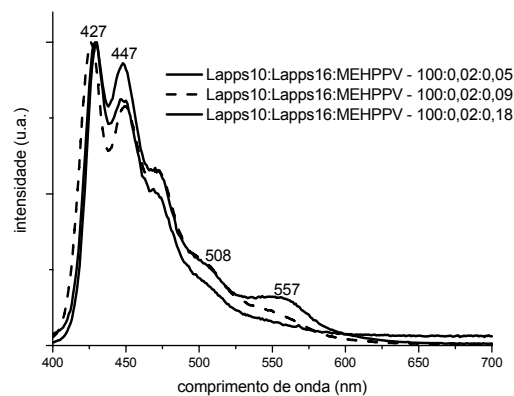
(c)



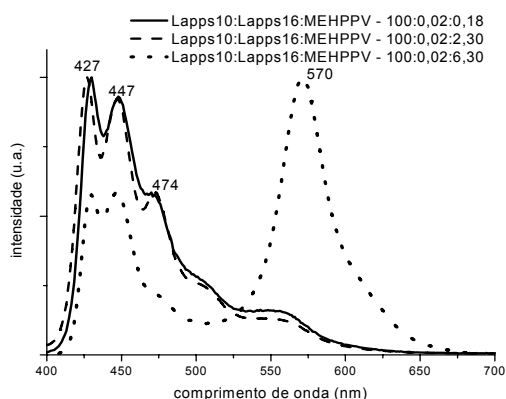
(d)



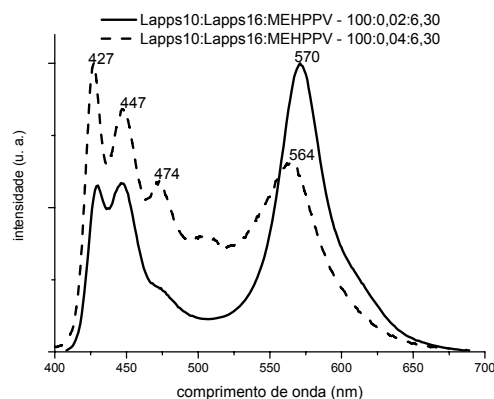
(e)



(f)



(g)



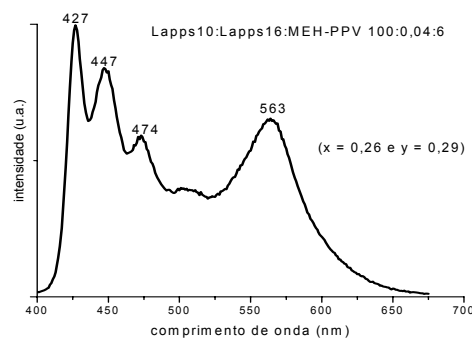
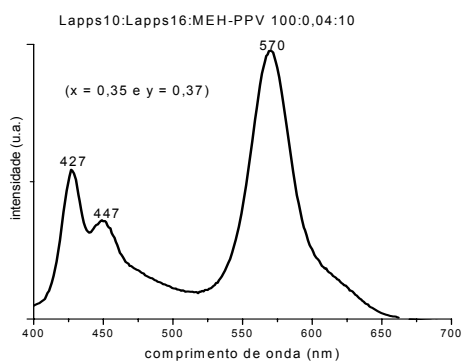
(h)

Figura 42: Espectros de fotoluminescência das misturas contendo Lapps10, Lapps16 e MEH-PPV.

Uma vez otimizadas as concentrações dos componentes do sistema polimérico, foi iniciada a etapa da construção do dispositivo eletroluminescente, observando-se que a combinação cuja concentração apresentava uma fotoluminescência com coordenadas CIE próximo ao branco, apresentava eletroluminescência com um grande deslocamento para a região do vermelho, caracterizando uma maior transferência de energia e/ou outro processo permitindo maior emissão do componente emissor vermelho.

Esta constatação reconduziu à etapa anterior, com nova pesquisa de combinações em novas concentrações, diminuindo significativamente as quantidades dos componentes com emissão no verde e vermelho.

Na Figura 43, são mostrados os espectros das composições mostradas na Figura 42, e as respectivas coordenadas CIE. A combinação Lapps10:Lapps16(0,02):MEH-PPV(6,5) apresentou coordenadas (0,34 e 0,34) caracterizando emissão branca na PL.



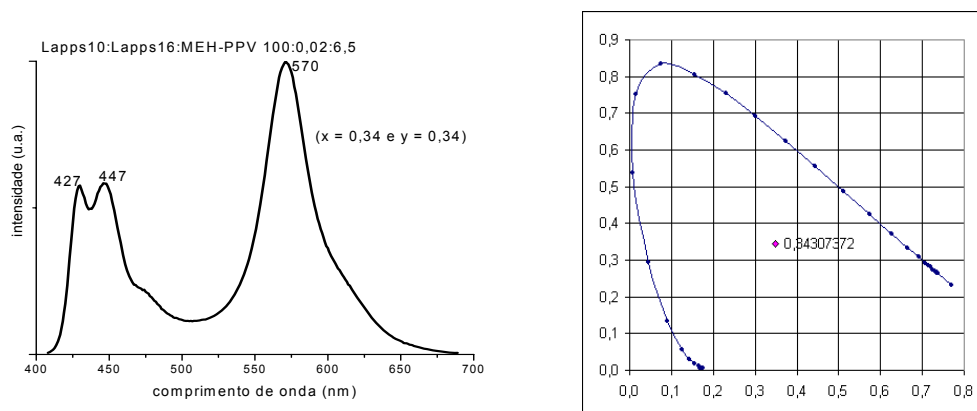


Figura 43: Os espectros de fotoluminescência e as respectivas coordenadas CIE das concentrações otimizadas contendo Lapps10, Lapps16 e MEH-PPV.

## 6.2. Estudo fotofísico dos componentes puros

### 6.2.1. Rendimento Quântico – solução $10^{-5}$ molar

Aplicando o método de Williams *et al*<sup>43,44</sup>, foram calculados os rendimentos quânticos das soluções  $10^{-5}$  molar em comparação com o padrão difenil antraceno, os valores dos rendimentos quânticos são mostrados na tabela 2, o polímero matriz utilizado em todos os dispositivos foi o Lapps10 com excelente rendimento quântico (94%).

Tabela 2: Rendimento quântico

Lapps10	94%
Lapps16	83%
Rubreno	17%
DCM	7%
Alq3	34%

### 6.2.2. Eletroluminescência do Lapps10 [poli(2,7-9,9'-di-n-hexilfluoreno-diil)]

A Figura 44 mostra o espectro eletroluminescência do Lapps10, observa-se um deslocamento bastante significativo para regiões de menor energia, quando comparado ao espectro de fotoluminescência, com pico de emissão em 488 nm, e ombros em 428, 452 e 580 nm. Esse fenômeno foi também observado e reportado por outros grupos de pesquisa<sup>99-101</sup>.

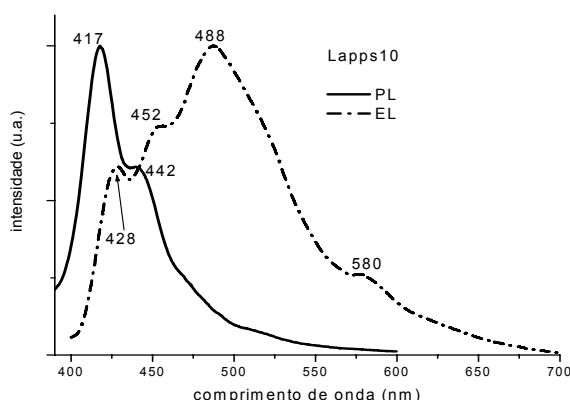


Figura 44: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência do Lapps10, configuração do dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/Lapps10/Ca/Al).

A diferença existente entre espectros de PL e EL, embora fossem ambos obtidos a partir da emissão no estado sólido, deveu-se à natureza e aos mecanismos envolvidos na geração dos estados excitados, que puderam ser formados a partir de excitação direta (fótons) ou de recombinação de cargas eletrônicas na camada polimérica.

Quando espécies excitadas foram formadas, ocorreu um processo de relaxação que estabilizou a nova orientação bipolar. Se os processos de recombinação e emissão fossem mais lentos que àqueles de reorientação em ambos, tanto PL como EL seriam provenientes do mesmo estado vibrônico e teriam valores de energia muito próximos.

Essa similaridade espectral, entretanto, foi pouco observada, pois a velocidade desses processos é dependente da espessura dos filmes e da morfologia, no caso da emissão EL, foi também fortemente influenciada pelos efeitos das interfaces, resultando em diferentes condições para reorientação e,



conseqüentemente, diferentes tamanhos de segmentos cromofóricos envolvidos em cada tipo de processo.

### 6.2.3. Eletroluminescência do Lapps16 [poli(9,9'-n-dihexil-2,7 fluoreno-diil vinileno-alt-1,4-fenilenovinileno)]

O espectro de eletroluminescência do Lapps16 mostrado na Figura 45 (b) observa-se um deslocamento para o vermelho, surgindo um ombro em 545 nm, percebe-se ainda o ombro em 483 nm e o pico de maior intensidade aparece em 517 nm, coincidente com o pico no espectro de PL mostrado na Figura 45 (a). O perfil dos espectros de fotoluminescência e eletroluminescência são semelhantes.

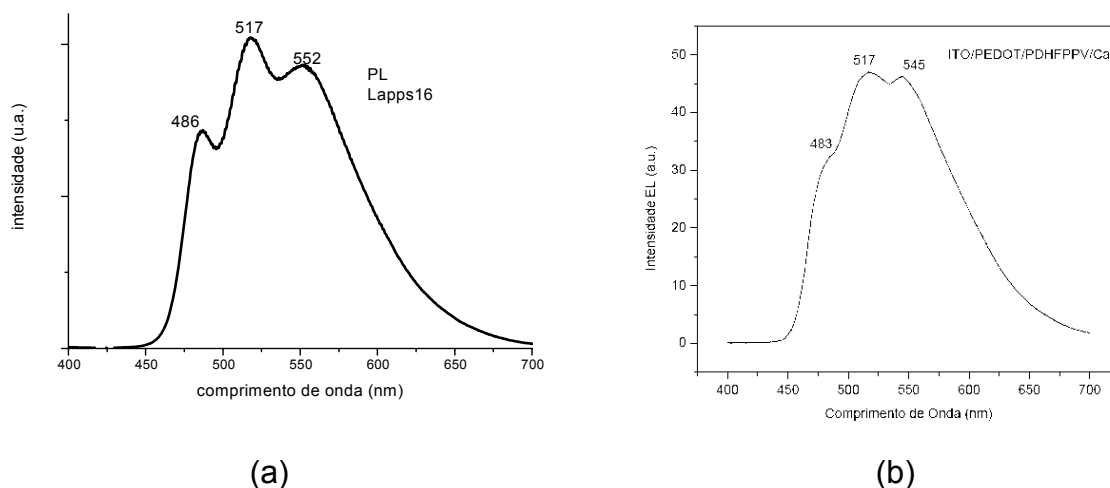


Figura 45: Espectro de (a) fotoluminescência e (b) eletroluminescência<sup>26</sup> do Lapps16, configuração do dispositivo (ITO/PEDOT:PSS/Lapps16/Ca).

## 6.3. Foto e Eletroluminescência das composições

### 6.3.1. Caracterização dos LEDs

#### JF 01 – Lapps16:MEH-PPV (100:3)

A composição JF01 contém Lapps16:MEH-PPV na proporção de 100:3, respectivamente. A eletroluminescência desta composição mostrou forte deslocamento para emissão de menores energias em relação à fotoluminescência, conforme mostrado na Figura 46. Enquanto o espectro de PL apresenta um perfil característico da emissão do Lapps16, o espectro de EL apresenta um perfil característico da emissão do MEH-PPV, mesmo tendo uma pequena quantidade de

MEH-PPV em relação à quantidade de Lapps16. Há uma transferência parcial de energia do Lapps16 para o MEH-PPV. As coordenadas CIE obtidas foram (0,46; 0,48).

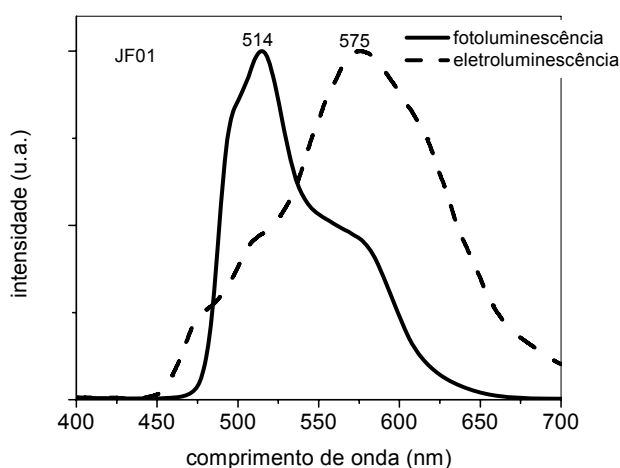


Figura 46: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF01.

A Figura 47 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada. O dispositivo apresentou uma densidade de corrente máxima de  $317 \text{ mA/cm}^2$  e máximo de luminância de  $592 \text{ cd/m}^2$ . O dispositivo acendeu na tensão (*turn on*) de 4 V. Dispositivo com configuração ITO/PEDOT:PSS/JF01/Ca/Al

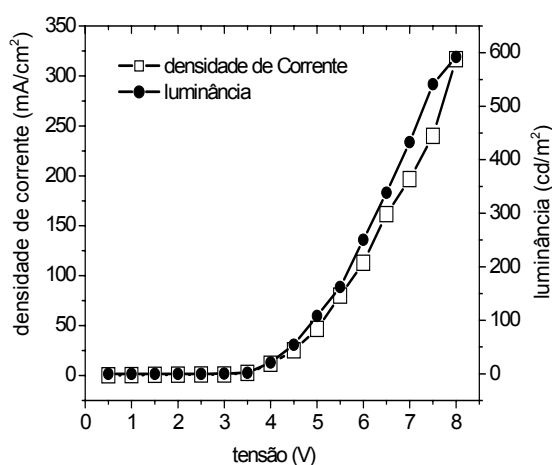


Figura 47: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF01

## JF 02 – Lapps10:MEH-PPV (100:0,5)

A composição JF02 contém Lapps10:MEH-PPV na proporção de 100:0,5, respectivamente. A configuração do dispositivo foi ITO/PEDOT:PSS/JF02/Ca/Al. A Figura 48 mostra os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência, o pico de intensidade máxima em 445 nm na PL correspondente a emissão do Lapps10 aparece na EL com intensidade reduzida e o pico em 530 nm na PL sofre um deslocamento para 562 nm e caracteriza a emissão do MEH-PPV. Um ombro em 630 nm também é observado. O deslocamento para o vermelho e o aparecimento deste ombro leva a concluir que o MEH-PPV está formando sítios concentrados na matriz de Lapps10. Conforme literatura e comprovado pelos espectros mostrados na Figura 50, quanto maior concentração de MEH-PPV, maior o deslocamento da emissão para a região do vermelho<sup>102</sup>. As coordenadas CIE para esta eletroluminescência foram 0,41; 0,47.

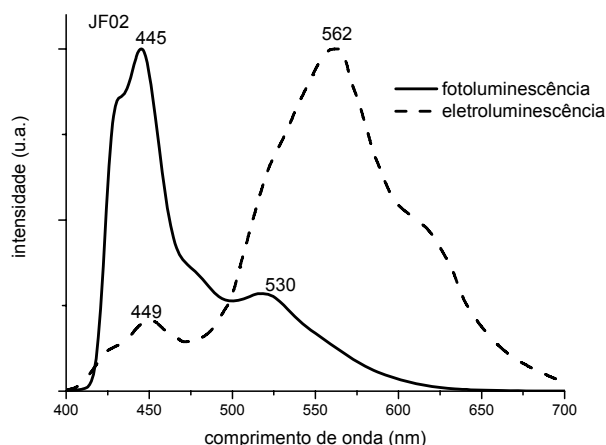


Figura 48: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF02.

A Figura 49 apresenta as curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada do LED com composição JF02. Este LED acendeu em 4 V. A densidade máxima de corrente foi 302 mA/cm<sup>2</sup> e luminância máxima de 1606 cd/m<sup>2</sup>. A eficiência luminosa desta composição foi de 0,95 cd/A.

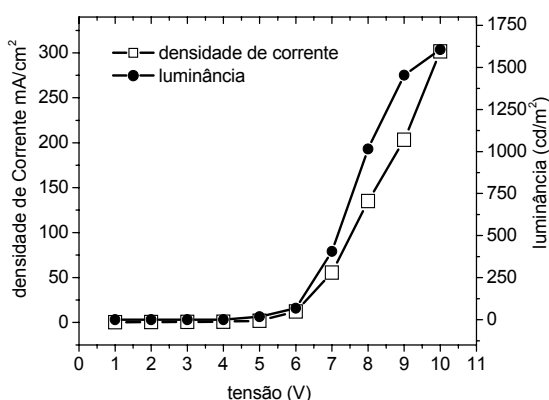


Figura 49: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF02

A Figura 50 mostra espectros de PL do MEH-PPV, observa-se um deslocamento para a região de menor energia com o aumento da concentração. Na solução de  $10^{-5}$  molar surge um ombro em 600 nm inexistente na solução  $10^{-7}$  molar. O espectro do estado sólido apresenta o maior deslocamento para o vermelho e o pico de maior intensidade ocorre em 600 nm, correspondente ao ombro na solução de  $10^{-5}$  molar. Este deslocamento batocrômico foi atribuído a formação de espécies agregadas do MEH-PPV<sup>102</sup>.

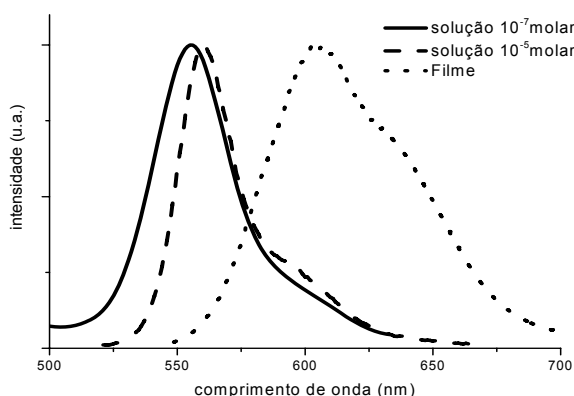


Figura 50: Espectros de emissão do MEH-PPV.

### JF03 – Lapp10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,4:0,1)

A composição JF03 contém Lapps10:Lapps16:MEH-PPV na proporção de 100:0,4:0,1, respectivamente. A configuração do dispositivo foi ITO/PEDOT:PSS/JF03/Ca/Al. Na Figura 51 são mostrados os espectros de

fotoluminescência e eletroluminescência. O pico de intensidade máxima em 447 nm na PL correspondente a emissão do Lapps10 aparece na EL com intensidade bastante reduzida. No espectro de fotoluminescência aparece um ombro em 514 nm, que também é observado no espectro de eletroluminescência, e a intensidade máxima ocorre em 555 nm. Observa-se também um pequeno ombro em 613 nm. Na comparação com o espectro de EL da composição JF02, é possível observar a alteração produzida pela presença do Lapps16, a razão entre as intensidades na região de 447 nm e 555 nm é modificada e o ombro em 514 nm torna-se mais evidente. As coordenadas CIE foram 0,35; 0,44.

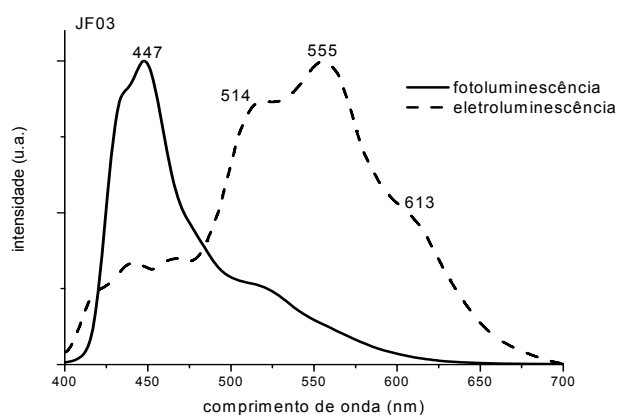


Figura 51: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF03.

Na Figura 52 são mostrados as curvas da densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada, o LED apresentou *turn on* em 4 V, com máximo de densidade de corrente em  $418 \text{ mA/cm}^2$  e luminância máxima de  $1973 \text{ cd/m}^2$ . A eficiência luminosa foi de  $0,49 \text{ cd/A}$ .

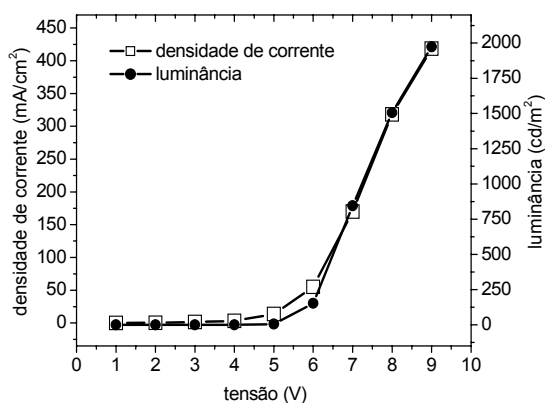


Figura 52: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF03.

#### JF04 - Lapps10:Lapps16:DCM (100:0,01:0,04)

A composição JF04 contém Lapps10:Lapps16:DCM, na proporção 100:0,01:0,04, A Figura 53 mostra os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência, a estrutura do LED foi ITO/PEDOT:PSS/JF04/Ca/Al. Na PL observa-se o pico de maior intensidade em 445 nm correspondente a emissão do Lapps10 e um pico em 517 nm correspondente a emissão do DCM. Na EL a emissão do Lapps10 é reduzida significativamente e a emissão do DCM é acentuada, ocorrendo uma transferência parcial de energia. A emissão do Lapps16 não é percebida, uma vez que a quantidade é muito pequena. As coordenadas CIE foram 0,34; 0,49.

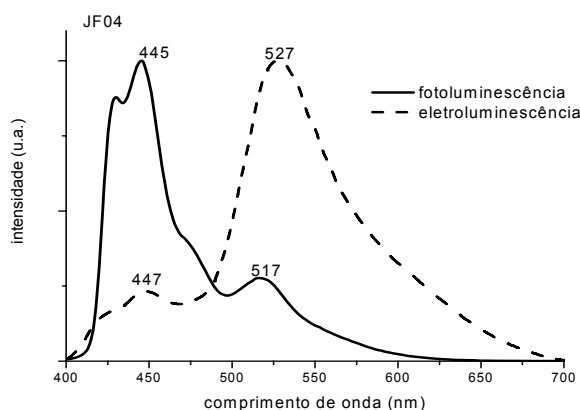


Figura 53: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF03.

Na Figura 54 são apresentadas as curvas da densidade de corrente e da luminância em função da tensão, o dispositivo apresentou uma *turn on* em 4 V densidade de corrente máxima de  $292 \text{ mA/cm}^2$ , a luminância máxima foi  $1099 \text{ cd/m}^2$ , a eficiência luminosa deste dispositivo foi  $0,37 \text{ cd/A}$ .

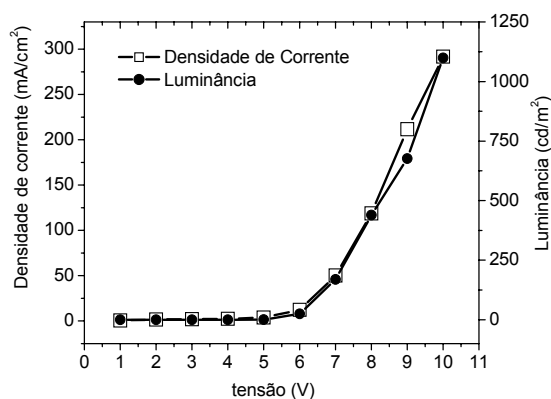


Figura 54: Curvas densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF04.

### JF05 – Lapps10:DCM:Complexo de európio (100:0,04:0,01)

Em relação à composição anterior (JF04) o componente Lapps16 foi trocado pelo complexo de európio, resultando a composição JF05, composta por Lapps10:DCM:complexo de európio, na proporção 100:0,04:0,01. Esta troca do Lapps16 pelo complexo de európio, não alterou o perfil do espectro de fotoluminescência: observam-se os mesmos picos em comparação com a fotoluminescência da composição JF04, mas o espectro de eletroluminescência apresenta uma alteração significativa na região da emissão azul conforme mostrado na Figura 55. A presença do complexo de európio impede parcialmente a transferência de energia do Lapps10 para o DCM de forma que a intensidade de emissão do Lapps10 é maior em comparação com a observada na mesma região no dispositivo com JF04. As coordenadas CIE obtidas para esta eletroluminescência foram 0,26; 0,39.

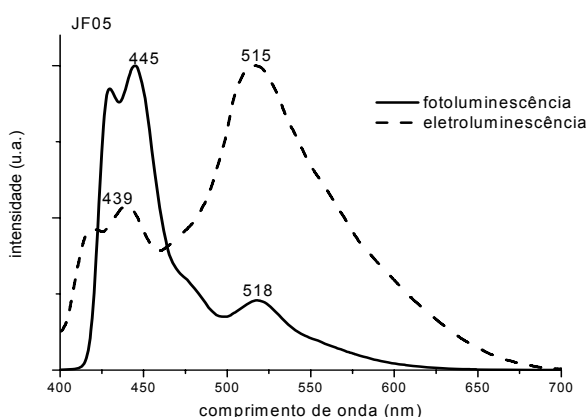


Figura 55: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF05.

Na Figura 56 estão as curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo. O LED acendeu em 4 V e apresentou máxima densidade de corrente em  $332 \text{ mA/cm}^2$ , a máxima luminância foi  $871 \text{ cd/m}^2$ . A eficiência luminosa deste dispositivo foi  $0,41 \text{ cd/A}$ . A estrutura do dispositivo foi ITO/PEDOT:PSS/JF05/Ca/Al.

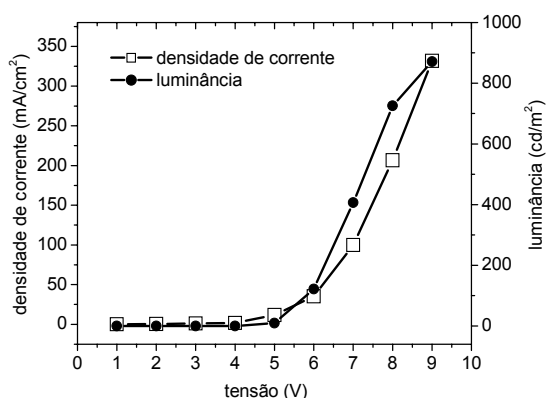


Figura 56: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF05.

As Figuras 57 e 58 apresentam os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência, respectivamente, das composições JF02, JF03, JF04 e JF05, para efeito comparativo. Percebe-se que a fotoluminescência mostra um perfil muito semelhante ao espectro de PL do Lapps10 e que os espectros de eletroluminescência, tanto nas composições com MEH-PPV quanto nas composições com DCM, apresentam um forte deslocamento batocrômico. Como estes componentes possuem menores *gaps* de energia, há uma transferência de energia do emissor azul para o emissor vermelho, além desta transferência de energia, os componentes de menor *gap* capturam os portadores de carga, facilitando a formação e posterior decaimento dos éxcitons com emissão na região de menor energia.

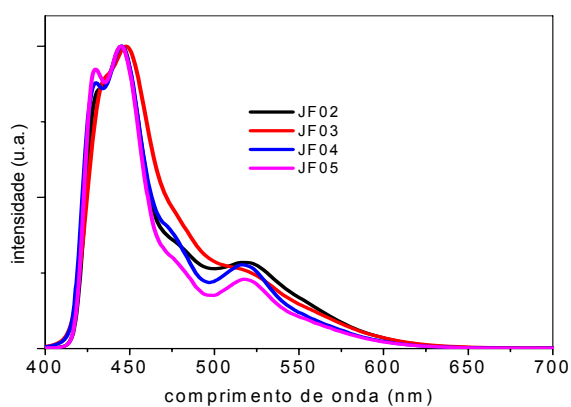


Figura 57: Espectros de fotoluminescência das composições JF02, JF03, JF04 e JF05



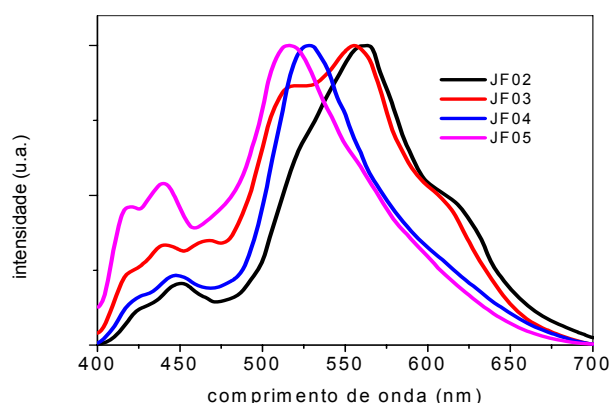


Figura 58: Espectros de eletroluminescência das composições JF02, JF03, JF04 e JF05

Após o estudo da eletroluminescência das concentrações JF02, JF03, JF04 e JF05, nova tentativa para obter um dispositivo orgânico emissor de luz branca foi feita, foram estudadas outras composições com diferentes concentrações.

#### **JF06 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,10:0,10)**

A composição JF06 é composta por Lapps10:Lapps16:MEH-PPV, na proporção 100:0,10:0,10. Observando-se os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência mostrados na Figura 59 verificou-se que o perfil da PL não apresentou maiores mudanças em comparação com as PLs das composições anteriores: aparece o pico em 447 nm característico do Lapps10 e um ombro em 513 nm atribuído a emissão do MEH-PPV. No espectro de eletroluminescência observa-se uma maior intensidade na região azul em comparação com a composição JF03, cuja composição era 100: 0,10: 0,40 para Lapps10: Lapps16: MEH-PPV, respectivamente, e não aparece o ombro em 613 nm como na EL da composição JF03.

A ausência do ombro em 613 nm pode ser explicada pela menor quantidade de MEH-PPV, que resulta em menor número de “armadilhas” para os portadores de cargas. Já o aumento na intensidade da região azul poderia ser explicado pela menor transferência de energia do Lapps10 para o MEH-PPV. No entanto, como foi observada em estudos anteriores, com a transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16, esperava-se uma redução na intensidade da emissão do primeiro polímero. No estudo com Lapps16 em solução, observou-se que este polímero emite

na região do azul quando muito diluído, com cadeias afastadas e estendidas. A medida que aumenta a concentração, ocorre maior interação entre cadeias e há um deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda. Assim, acredita-se que o aumento da intensidade na região azul da composição JF06 corresponda à emissão de cadeias isoladas de Lapps16 dissolvidas na matriz de Lapps10. As coordenadas CIE para esta eletroluminescência foram 0,28; 0,42.

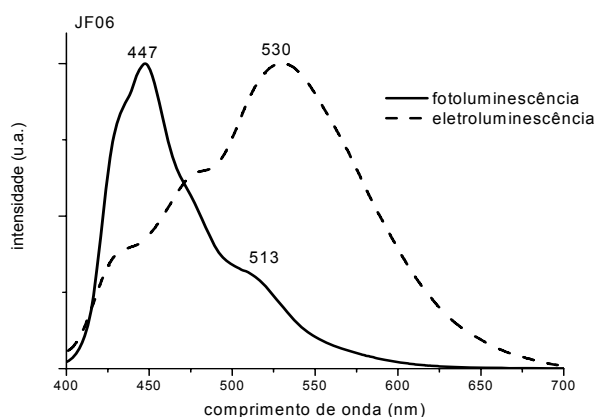


Figura 59: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF06.

As curvas de densidade de corrente e luminância são mostradas na Figura 60, o *turn on* deste dispositivo foi em 4 V e a densidade de corrente máxima de 342 mA/cm<sup>2</sup>, a luminância máxima foi 1234 cd/m<sup>2</sup> e a eficiência luminosa foi de 0,52 cd/A.

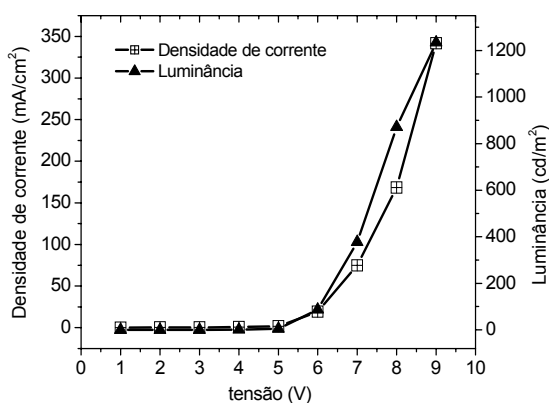


Figura 60: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF06.

### JF07 – Lapps10:MEH-PPV (100:0,6)

A composição JF07 é composta por Lapps10:MEH-PPV na proporção de 100:0,06. Os espectros de foto e eletroluminescência são mostrados na Figura 61, esta composição JF07 contém menor quantidade de MEH-PPV em relação à composição JF02, não sendo observada significativa mudança no espectro de PL. No entanto, na comparação dos espectros de EL, observa-se novamente a ausência do ombro em 613 nm. Mesmo com quantidade muito pequena de MEH-PPV, ocorre uma significativa transferência de energia do Lapps10 para o MEH-PPV, em comparação com a amostra JF06. Esperava-se uma transferência menor e conseqüentemente uma intensidade maior na região do azul, mas o espectro de EL da composição JF07 mostra uma intensidade menor nesta região, reforçando a idéia de que o Lapps16 na composição JF06 está emitindo na região do azul. As coordenadas CIE obtidas para esta eletroluminescência foram 0,35; 0,51.

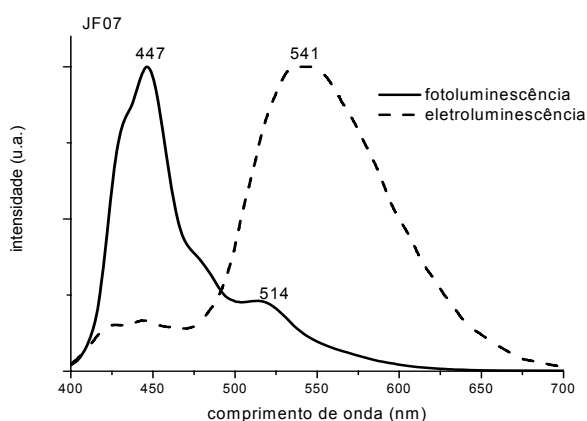


Figura 61: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF07.

A Figura 62 mostra os espectros de foto e eletroluminescência, o *turn on* ocorreu em 4 V, a densidade de corrente máxima foi 330 mA/cm<sup>2</sup>, a luminância máxima foi 1452 cd/m<sup>2</sup> e a eficiência luminosa do dispositivo foi 0,71 cd/A.

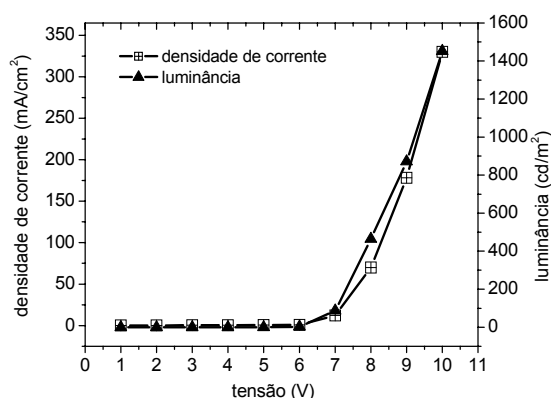


Figura 62: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF07.

### JF08 – Lapps10:MEH-PPV:Complexo de európio (100:0,10:0,20)

Na Figura 63 estão os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF08, formada por Lapps10:MEH-PPV:Complexo de európio, nas proporções 100: 0,10: 0,20.

Observou-se anteriormente que a presença do complexo de európio na composição JF05 causou um impedimento parcial de transferência de energia do Lapps10 para o DCM. Considerando este impedimento, foi adicionado o complexo de európio na composição JF08, verificando-se que no espectro de fotoluminescência não ocorreram alterações significativas, mas ao comparar os espectros de eletroluminescência das composições JF08 e JF07 (Lapps10:MEH-PPV), observa-se que mesmo tendo uma quantidade pouco maior de MEH-PPV, a banda de emissão do MEH-PPV está mais estreita e a emissão na região azul está com maior intensidade, reforçando a suposição que o complexo de európio produz um impedimento parcial de transferência de energia do emissor azul para o emissor vermelho.

A quantidade de complexo de európio é muito pequena e caso este componente esteja emitindo, a sua emissão fica encoberta pela banda alargada do MEH-PPV. Observa-se o pico de emissão do Lapps10 em 447 nm e o pico de emissão em 530 nm atribuído a emissão do MEH-PPV. As coordenadas CIE obtidas para a eletroluminescência desta composição foram 0,27; 0,37.

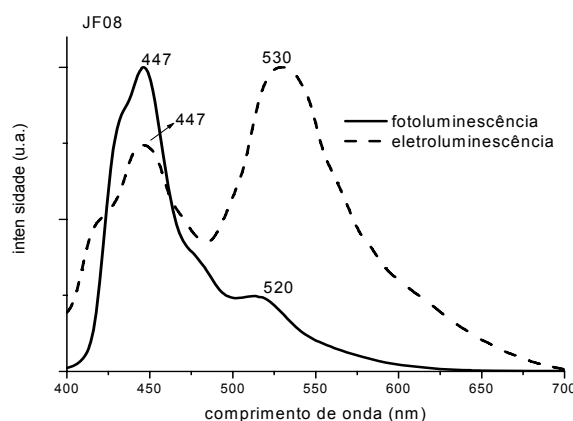


Figura 63: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF08.

A Figura 64 mostra as curvas de densidade de corrente e luminância do LED com a composição JF08, a máxima densidade de corrente foi  $135 \text{ mA/cm}^2$  e a máxima luminância foi de  $42 \text{ cd/m}^2$ . Esta composição apresentou a menor luminância obtida de todos LEDs feitos na UMASS, a eficiência luminosa foi de apenas  $0,03 \text{ cd/A}$ , o que permite supor que o complexo de európio funciona como um supressor de portadores de carga, reduzindo a formação de excitons.

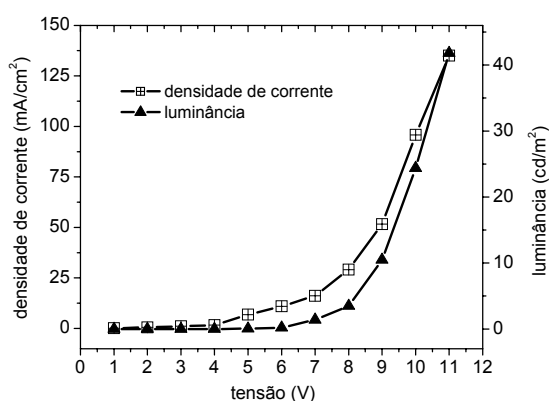


Figura 64: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF08.

### JF09 – Lapps10:MEH-PPV:DCM (100:0,10:0,01)

Os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF09 são mostrados na Figura 65. O espectro de fotoluminescência apresentou o mesmo perfil das outras composições e o espectro de eletroluminescência apresenta um pico em  $456 \text{ nm}$  que corresponde a emissão do Lapps10 e um pico em  $537 \text{ nm}$

correspondente a emissão do MEH-PPV. A quantidade de DCM é muito pequena e sua emissão está encoberta pela emissão do MEH-PPV. É importante observar que a quantidade de MEH-PPV é a mesma da composição JF08 e o perfil da banda de emissão deste componente permaneceu igual, porém, a intensidade da emissão na região azul foi menor, reforçando a suposição do bloqueio parcial pelo complexo de európio. As coordenadas CIE foram 0,32; 0,48.

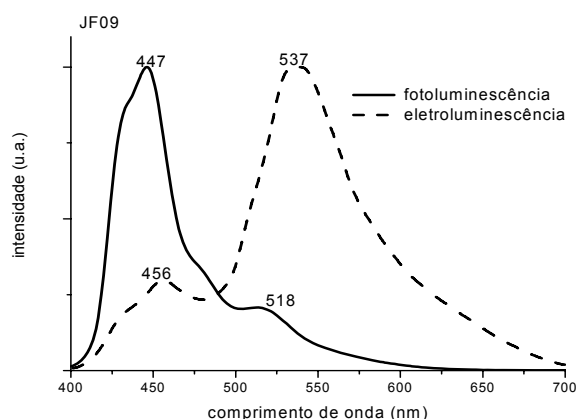


Figura 65: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF09.

As curvas de densidade de corrente e luminância da composição JF09 são mostradas na Figura 66, o LED apresentou um *turn on* em 4 V, o máximo de densidade de corrente de  $315 \text{ mA/cm}^2$  e a luminância máxima de  $1161 \text{ cd/m}^2$ , a eficiência luminosa foi de  $0,25 \text{ cd/A}$ .

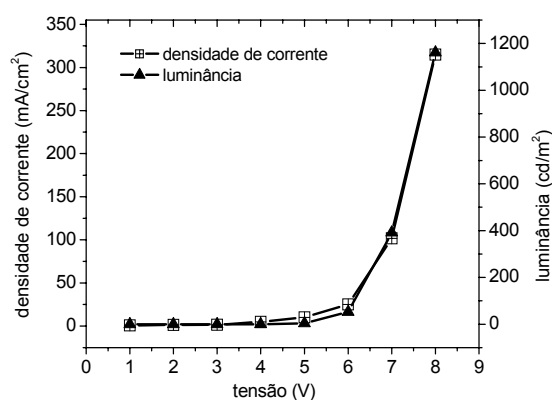


Figura 66: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF09.

### JF10 – Lapps10:Lapps16:Alq3 (100:0,05:0,05)

A Figura 67 mostra o espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF10, o espectro de fotoluminescência manteve perfil igual aos espectros das composições anteriores, enquanto que no espectro de eletroluminescência apareceu um ombro em 444 nm atribuído a emissão do Lapps10 e um pico em 523 nm atribuído emissão do Alq3 sobreposto a emissão do Lapps16. As coordenadas CIE deste espectro foram 0,27; 0,45.

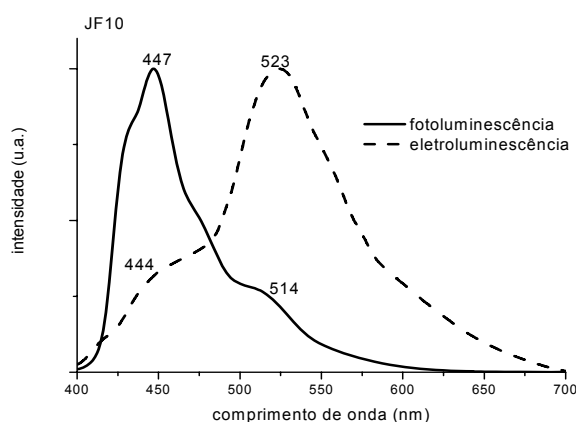


Figura 67: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF10.

Na Figura 68 são mostradas as curvas de densidade de corrente e luminância, o dispositivo apresentou 263 mA/cm<sup>2</sup> de densidade de corrente máxima e 507 cd/m<sup>2</sup> de luminância máxima. O LED acendeu na tensão de 4 V.

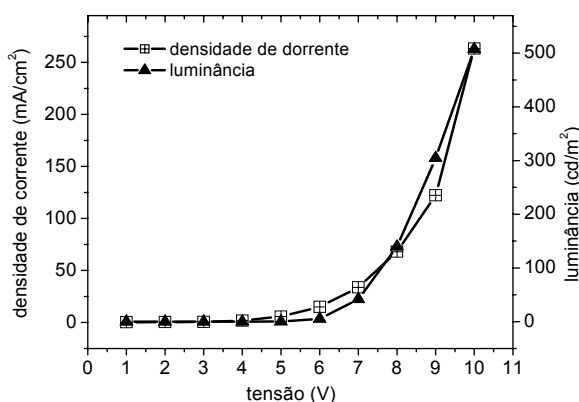


Figura 68: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF10.

### JF11 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,1:0,5)

Em função dos espectros de eletroluminescência das várias composições contendo MEH-PPV, apresentarem um deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda com o aumento da concentração, foi tomada como referência a composição JF06, e elevou-se a quantidade de MEH-PPV, formando a composição JF11, composta por Lapps10:Lapps16:MEH-PPV, nas proporções 100:0,1:0,5. Com este aumento de cinco vezes na quantidade de MEH-PPV, as diferenças encontradas nos espectros EL das composições JF06 e JF11 foram um ombro em 623 nm, e um pico de intensidade máxima em 555 nm, conforme mostrado na Figura 69. Estes resultados reforçam as observações anteriores do deslocamento da emissão do MEH-PPV para o vermelho com o aumento da concentração<sup>99</sup>. Entretanto, a quantidade de MEH-PPV é de apenas 0,5 em 100 de Lapps10 (p/p), uma quantidade relativamente pequena, mas a emissão corresponde a emissão de altas concentrações de MEHPPV, levando a supor que o MEH-PPV se encontra enovelado na matriz Lapps10, estas cadeias enoveladas geram domínios que absorvem a energia do decaimento do Lapps10 e ainda capturam os portadores de carga, estes dois processos ocorrem simultaneamente no processo da EL<sup>100</sup>. As coordenadas CIE da luminescência foram 0,34; 0,44.

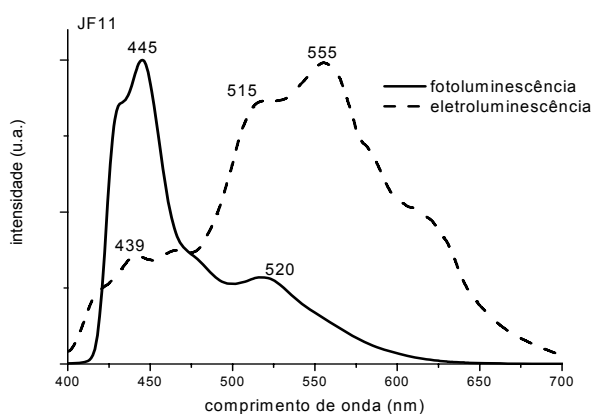


Figura 69: Espectro de fotoluminescência e eletroluminescência da composição JF11.



Na Figura 70 são mostradas as curvas de densidade de corrente e luminância da composição JF11, o *turn on* foi em 4 V, a densidade de corrente máxima foi 426 mA/cm<sup>2</sup> e a luminância máxima foi 1981 cd/m<sup>2</sup>.

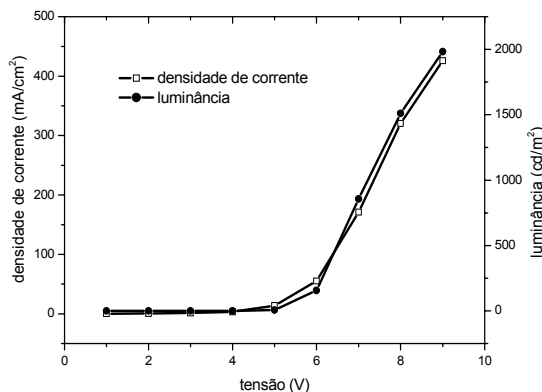


Figura 70: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF11.

### JF12 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,2:0,5)

Os resultados anteriores mostraram que o aumento de MEH-PPV produz um deslocamento batocrômico do espectro de eletroluminescência e que pequenas quantidades de Lapps16 contribuem para um deslocamento hipsocrômico. Considerando a composição JF11 como padrão para comparação, foi elevada a quantidade de Lapps16.

Na Figura 71 são mostrados os espectros de foto e eletroluminescência da composição JF12. O espectro de fotoluminescência mostrou o mesmo perfil das composições anteriores, no espectro de eletroluminescência observa-se um aumento da intensidade de emissão na região de menores comprimentos de onda, reforçando a suposição que o Lapps16 se encontra dissolvido<sup>103</sup> na matriz de Lapps10 e o MEH-PPV se encontra “concentrado” nesta matriz<sup>102</sup>.

Foram determinados os parâmetros de solubilidade relativos aos três polímeros. Lapps10: 5,6 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, Lapps16: 5,3 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> e MEH-PPV: 7,2 (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. Os dois primeiros apresentaram parâmetros de solubilidade próximos, e o Lapps16 tem baixa massa molar<sup>26</sup>, sua dispersão na matriz é favorecida em relação ao MEH-PPV que tem parâmetro mais distante do Lapps10 e maior massa

molar. As coordenadas CIE para este dispositivo foram 0,32; 0,40, sendo emissão de luz branca deste dispositivo.

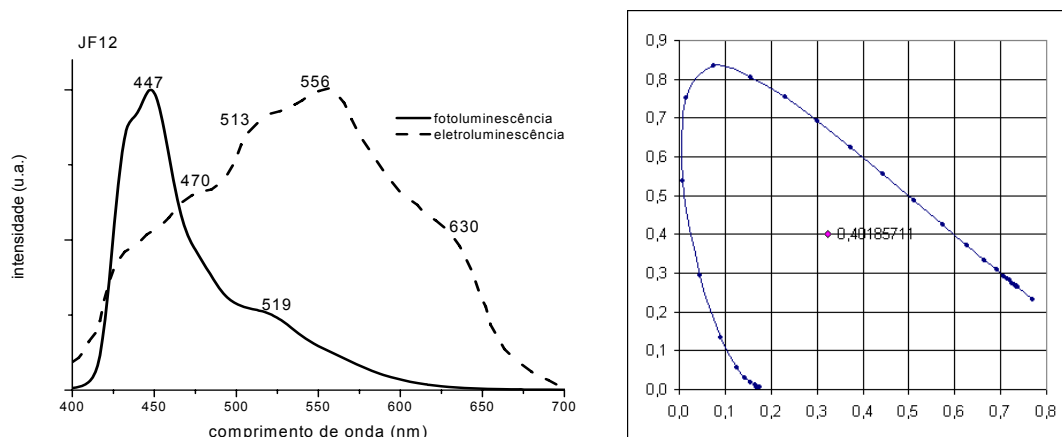


Figura 71: Espectro de fotoluminescência, eletroluminescência e coordenadas da composição CIE JF12.

Na Figura 72 estão as curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão, o LED acendeu na tensão aplicada de 4 V, a densidade máxima de corrente foi  $379 \text{ mA/cm}^2$  e a luminância máxima foi  $1858 \text{ cd/m}^2$

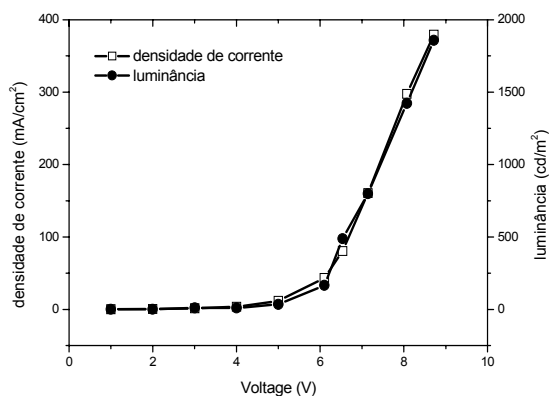


Figura 72: Curva densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF12.

As Figuras 73 e 74 mostram os espectros de fotoluminescência e eletroluminescência das diversas composições, respectivamente. Observa-se que os espectros de PL de todas as composições apresentam perfil semelhante a PL do Lapps10 puro. Os espectros de eletroluminescência variam muito conforme a composição, revelando que além do processo de transferência de energia, ocorre

também aprisionamento dos portadores de cargas nos materiais de menor gap de energia.

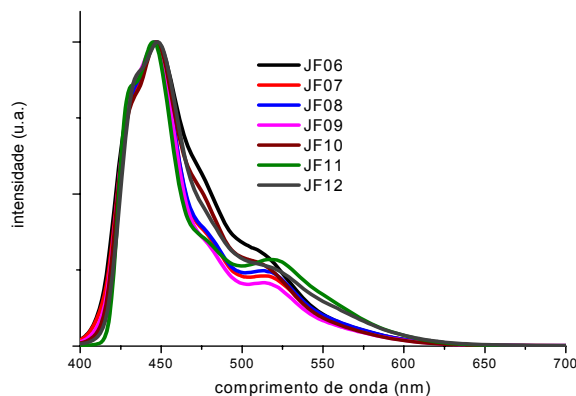


Figura 73: Espectros de fotoluminescência das diversas composições.

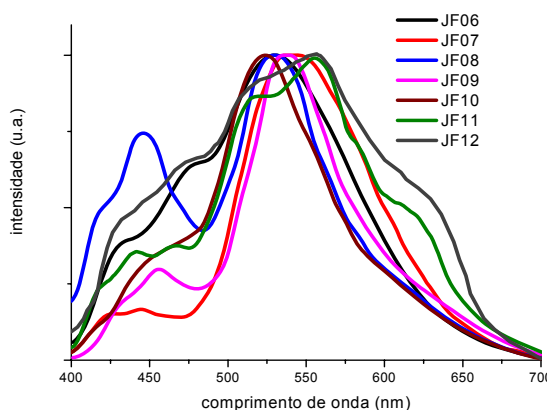


Figura 74: Espectros de eletroluminescência das diversas composições.

### 6.3.2. Caracterização de novas composições utilizadas nos LEDs

Após os resultados obtidos com as composições citadas no item anterior, foram pesquisadas as condições de otimização de combinações de moléculas orgânicas e polímeros que permitissem a obtenção de luz branca na eletroluminescência. Nesta etapa foram fabricados LEDs com uma estrutura simples (Ito/camada emissora/metal) na Universidade do Tennessee em Knoxville (UTK) – USA. Os espectros de eletroluminescência revelaram que além da transferência parcial de energia, os componentes de menor *gap* funcionam como armadilhas dos portadores de carga, conseqüentemente a emissão predominante é deslocada para a região do vermelho<sup>104</sup>. Melhorando os dispositivos com a inserção de uma camada injetora e transportadora de portadores de carga (PEDOT:PSS) e depositando uma

camada mais fina e uniforme do material emissivo, uma melhor distribuição de formação dos éxcitons na camada polimérica foi obtida permitindo a geração de luz branca no dispositivo. Na seqüência são apresentadas as composições que permitiram a fabricação de WOLEDs (White Organic Light Emitting Diodes), LEDs emissores de luz branca.

### 6.3.2.1. Caracterização foto física das composições

As Figuras 75 e 76 mostram respectivamente os espectros de absorção em solução e no estado sólido do Lapps10 puro e as novas composições JF13 à JF17 que serão analisadas em seguida. Com exceção da composição JF16 que contém uma quantidade maior de Lapps16, todas as outras composições mostraram um espectro de absorção muito semelhante ao espectro de absorção do Lapps10 puro, tanto em solução quanto no estado sólido. O comprimento de onda de absorção foi tomado como 380 nm.

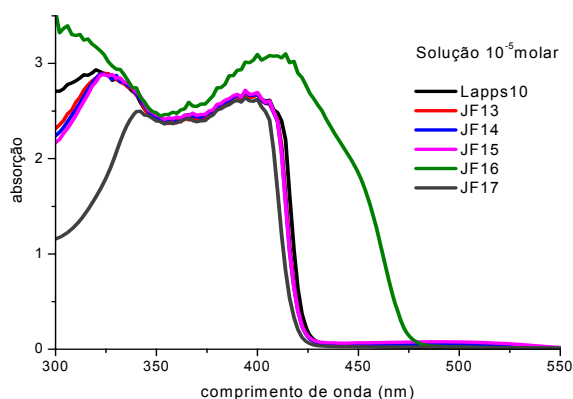


Figura 75: Espectros de absorção das amostras em solução  $10^{-5}$  molar em clorofórmio.

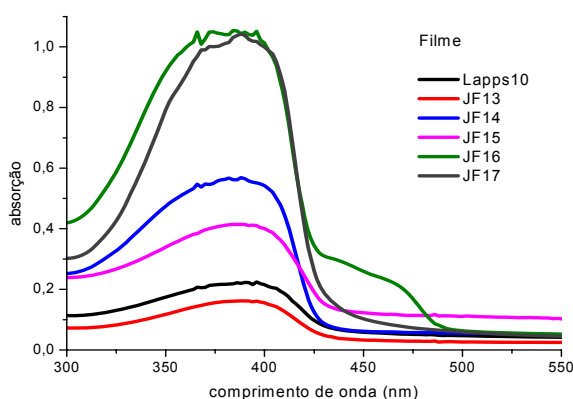


Figura 76: Espectro de absorção das amostras em filme.

Na Figura 77 são apresentados os espectros de emissão de fotoluminescência das soluções  $10^{-5}$  molar do Lapps10 e das composições JF13 a JF17. O espectro da composição JF16 apresentou maior diferença, esta composição contém 10% (p/p) de Lapps16, nesta concentração ocorre transferência total de energia do Lapps10 para o Lapps16.

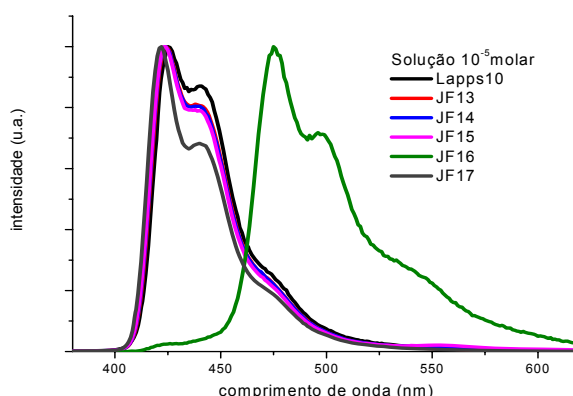


Figura 77: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar.

A Figura 78 mostra os espectros de emissão dos filmes do Lapps10 e das composições JF13 a JF17. Com exceção da composição JF16, todas as outras apresentaram emissão na região do azul, característica da emissão do Lapps10. Observa-se uma banda larga na região de maiores comprimentos de onda, caracterizando a emissão dos outros componentes das composições.

As composições JF14 e JF17 são equivalentes, com exceção da presença do copolímero PMMA-co-PMMANT na composição JF17. O espectro da composição JF14 apresenta um pico de emissão na região do vermelho (565 nm), enquanto que o espectro da composição JF17 não mostra este pico. Acredita-se que o PMMA-co-PMMANT produz uma alteração na morfologia do filme e esta alteração impede ou reduz a transferência de energia do Lapps10 para os outros componentes da composição<sup>104</sup>.

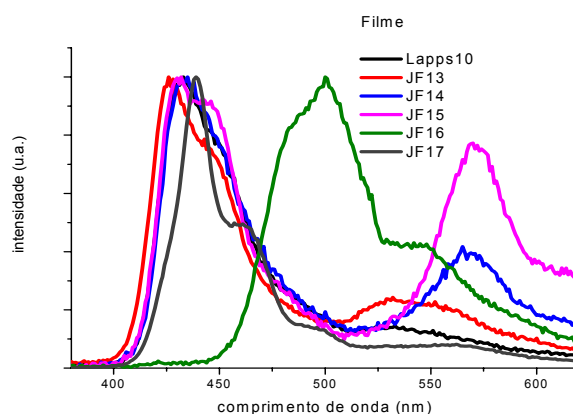


Figura 78: Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$ ) em filme.

### Lapps10 (puro)

A Figura 79 mostra os espectros de emissão do Lapps10 em solução ( $10^{-5}$  molar) e no estado sólido. A região de emissão é a mesma nos dois espectros, há uma perda da resolução do espectro no estado sólido e observa-se uma banda larga de pequena intensidade na região do vermelho. A perda de resolução nos espectros do estado sólido em relação aos espectros de solução tem sido atribuída ao congelamento de conformações que ocorre com a evaporação do solvente, resultando em um estado mais desordenado.

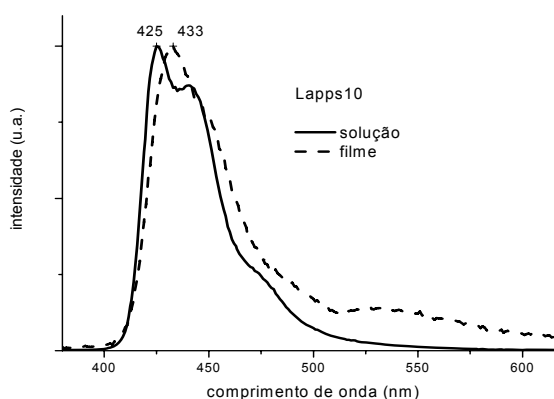


Figura 79: Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar e filme do Lapps10.

### JF13 – Lapps10:DCM:Complexo de európio (100: 0,04: 0,06)

Os espectros de emissão em solução e no estado sólido da composição JF13 são mostrados na Figura 80. O espectro no estado sólido mostra uma banda larga

na região do emissor vermelho com uma intensidade relativamente maior em comparação com a banda observada no espectro de Lapps10 puro.

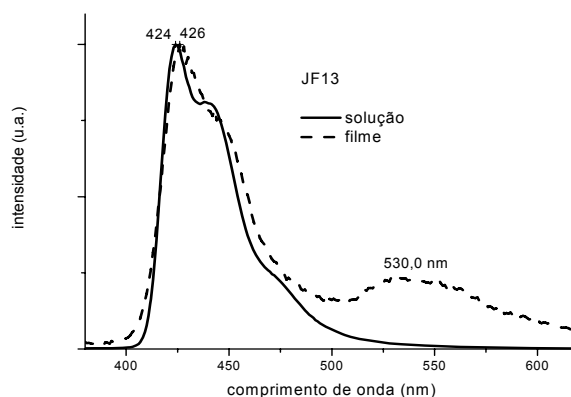


Figura 80: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar e filme do JF13.

A composição denominada JF13 é composta por Lapps10:DCM:Complexo Európio na proporção de 100: 0,04: 0,06 respectivamente. A Figura 81 mostra o espectro de eletroluminescência desta composição obtida no dispositivo de configuração simples feito na UTK, Ito/JF/metálico.

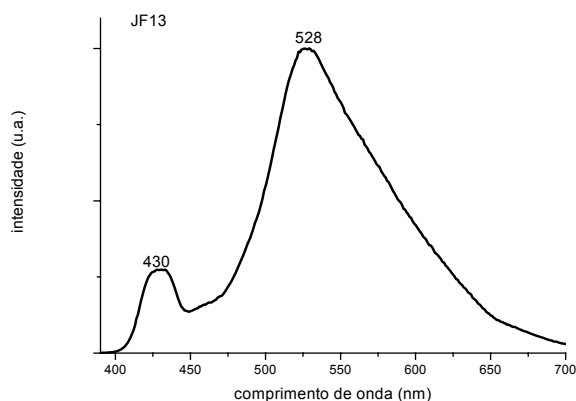


Figura 81: Espectro de eletroluminescência da composição JF13 em dispositivo simples.

Observam-se dois picos de emissão, o pico de 430 nm corresponde a emissão do Lapps10 e o pico de 528 nm corresponde a emissão do DCM, a emissão do complexo de európio em 603 nm foi encoberta pela emissão do DCM.

A presença da emissão do Lapps10 no espectro de EL revela que a transferência de energia deste polímero para o DCM foi parcial. Apesar da baixa concentração de DCM, a emissão deste predomina no espectro, porém deslocado

para a região do verde. Como a injeção de portadores de carga é deficiente, esta população reduzida de portadores se desloca através de tunelamento e são capturados no DCM que tem menor *gap* de energia.

As coordenadas CIE obtidas para este espectro de eletroluminescência foram 0,33 e 0,50, emissão na região do verde.

A Figura 82 mostra as curvas da densidade de corrente e luminância em função da tensão. A tensão onde o LED acende é próxima a 16 V, apresentando uma luminância máxima de 730  $\text{cd/m}^2$  em 19V e densidade de corrente de 125  $\text{mA/cm}^2$ .

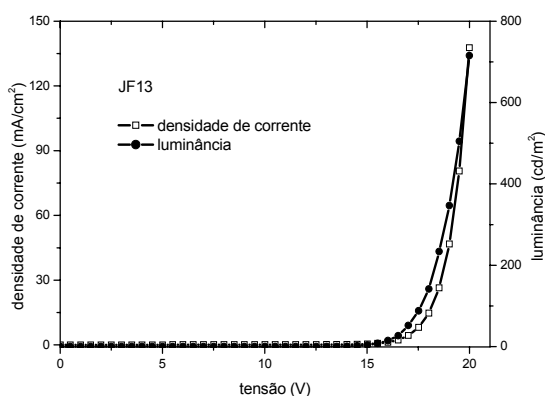


Figura 82: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF13

A Figura 83 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF 13 no dispositivo com a camada injetora de portadores de cargas, construído na USP-São Carlos, o aumento da população dos portadores de cargas permitem uma melhor distribuição da geração dos excitons tanto na matriz quanto no material dopante.

Observa-se a emissão na região do azul, com pico em 430 nm, característico da emissão do Lapps10 e observa-se uma banda larga na região do vermelho com máximo em 570 nm correspondente a emissão do DCM. Novamente a emissão do complexo de európio foi encoberta por esta banda larga. A injeção de uma maior quantidade de portadores de carga facilita a formação de éxcitons na matriz (Lapps10). Porém ainda ocorre um forte armadilhamento dos portadores de carga no



DCM. A quantidade de DCM é muito pequena em relação à quantidade de Lapps10 e mesmo assim as intensidades relativas dos dois picos são próximas.

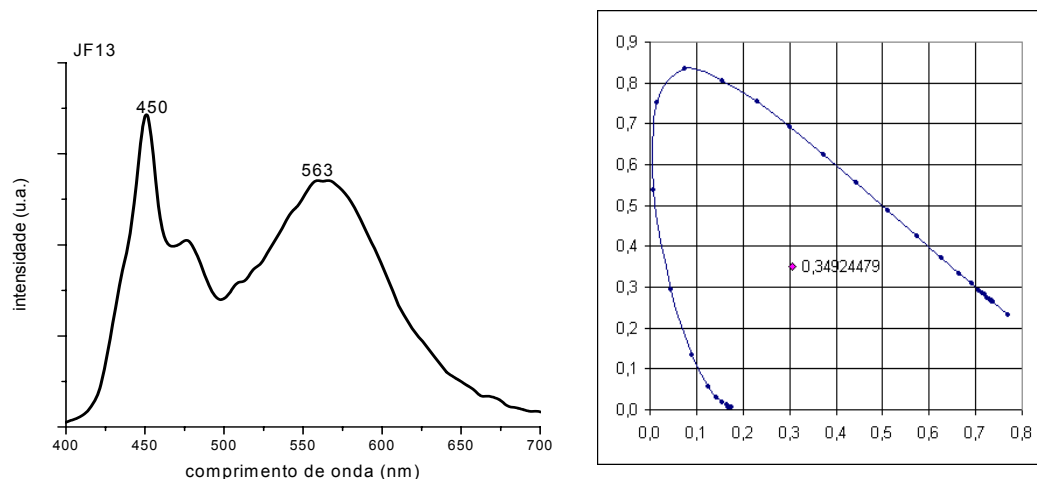


Figura 83: Espectro de eletroluminescência da composição JF13 no dispositivo e a curva de coordenadas CIE.

As coordenadas CIE do espectro de eletroluminescência, 0,31 e 0,35 são mostradas na figura 83, caracterizando emissão branca.

A Figura 84 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente em função da tensão aplicada. Neste dispositivo com melhor injeção de portadores o dispositivo acende em 5 V, a luminância máxima foi de 60  $\text{cd/m}^2$  em 12 V com densidade de corrente de 417  $\text{mA/cm}^2$ .

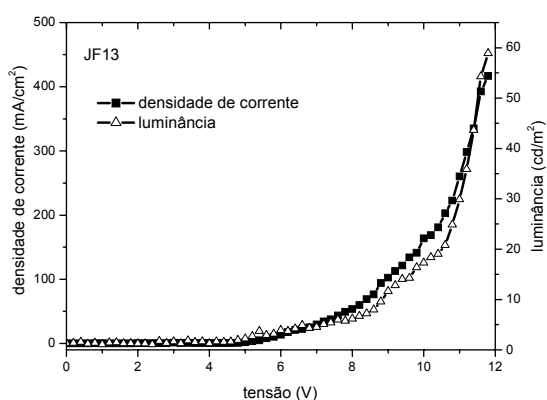


Figura 84: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF13

A Figura 85 mostra que a eficiência do dispositivo aumenta com o aumento da densidade de corrente. A baixa eficiência caracteriza um desbalanceamento da injeção e transporte de buracos e elétrons.

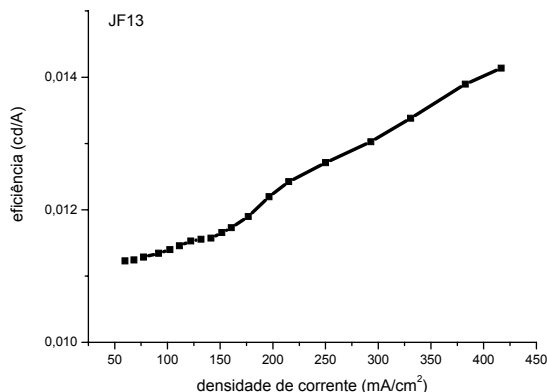


Figura 85: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF13.

#### JF 14 – Lapps10:Lapps16:MEH-PPV (100:0,01:0,20)

Na Figura 86 são mostrados os espectros de emissão da solução  $10^{-5}$  molar em clorofórmio e do filme da composição JF14. No estado sólido o pico de emissão do Lapps10 perde um pouco da resolução e mostra um pico alargado em 565 nm, região do emissor vermelho.

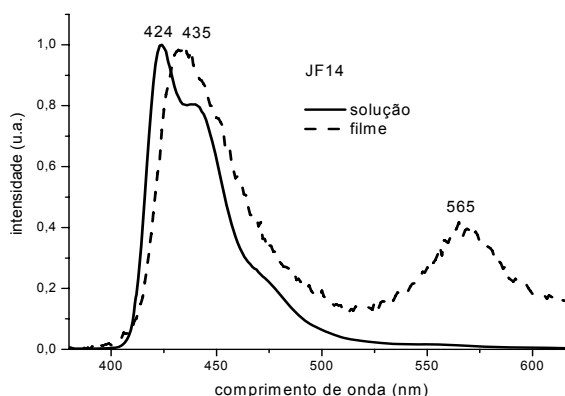


Figura 86: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar e filme do JF14.

A Figura 87 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF14 obtida no dispositivo de configuração ITO/camada emissora/metálico.

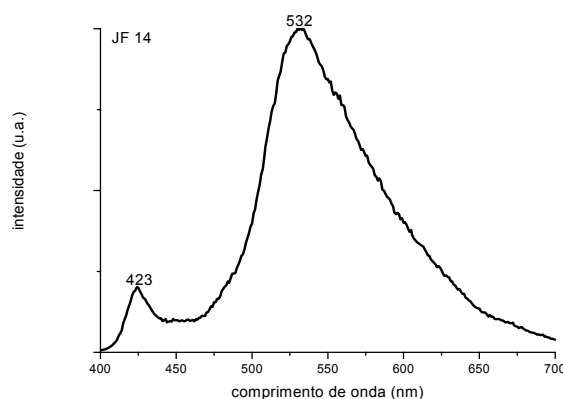


Figura 87: Espectro de eletroluminescência da composição JF14 em dispositivo simples.

O espectro apresenta dois picos de emissão, um pico de menor intensidade em 423 nm caracterizando a emissão do Lapps10 e um pico de maior intensidade em 532 nm correspondente a emissão do MEH-PPV. A quantidade de Lapps16 é muito pequena e a sua presença permite uma cascata de transferência parcial de energia do Lapps10 para o Lapps16 e em seguida para o MEH-PPV.

As coordenadas CIE desta eletroluminescência são 0,34 e 0,52. A Figura 88 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente em função da tensão do dispositivo simples que apresentou máxima luminância de 158  $\text{cd/m}^2$  na tensão de 19 V e densidade de corrente de 110  $\text{mA/cm}^2$ , o dispositivo acendeu em 15V.

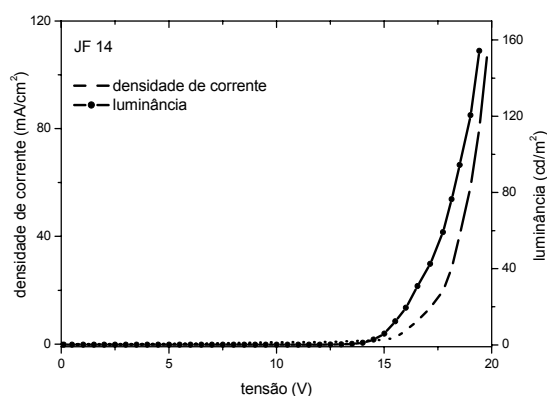


Figura 88: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF14.

A Figura 89 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF14 no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF14/metal.

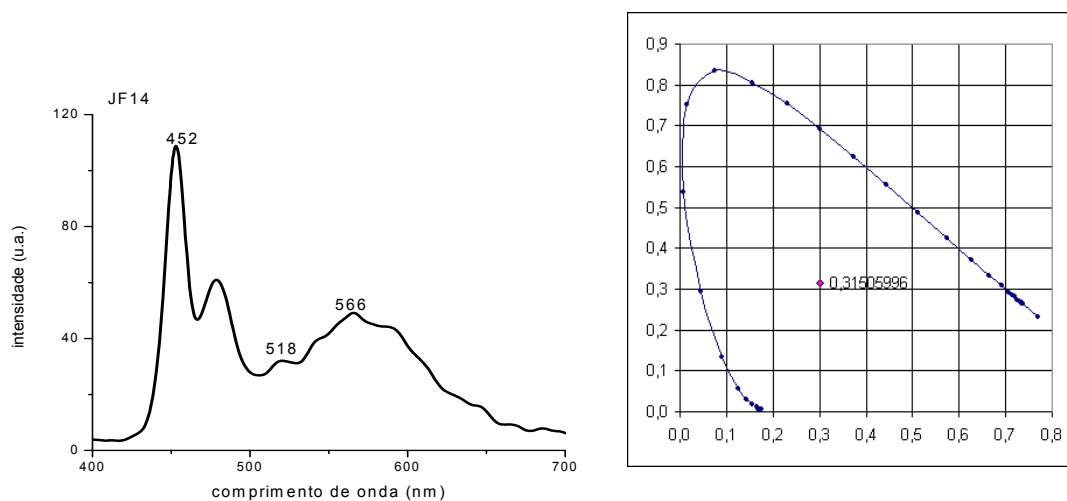


Figura 89: Espectro de eletroluminescência da composição JF14 no dispositivo com camada transportadora, e o gráfico das coordenadas CIE.

O espectro apresentou emissão na região do azul em 452 nm caracterizando a formação de éxcitons na matriz de Lapps10. Um pico de pequena intensidade a 518 nm mostra a presença do Lapps16, e uma banda larga com pico em 566 nm foi atribuída a emissão do MEH-PPV. Da mesma forma que na composição JF13, o dispositivo com melhor injeção de portadores de carga, possibilita a geração e decaimento de éxcitons tanto na matriz quanto nos dopantes.

As coordenadas CIE obtidas foram 0,30 e 0,32, coordenadas muito próximas a emissão da luz branca. O dispositivo acendeu em 9 V apresentando máxima luminância de  $150 \text{ cd/m}^2$  na tensão de 14 V e densidade de corrente  $142 \text{ mA/cm}^2$ . A Figura 90 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente em função da tensão aplicada. É interessante observar que a luminância e a densidade de corrente máximas foram próximas tanto no LED simples quanto no LED com a camada de PEDOT:PSS, mas a camada injetora permitiu uma redução na tensão de operação.

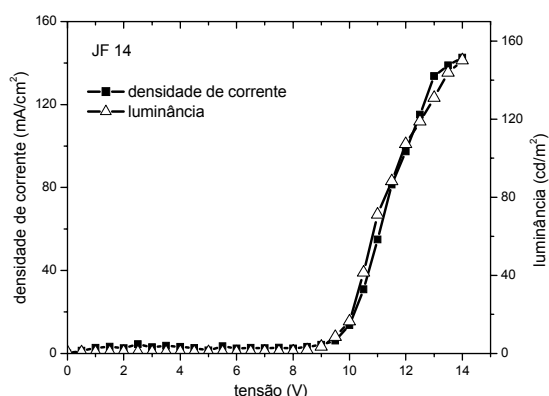


Figura 90: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF14.

A Figura 91 mostra a eficiência do dispositivo. A eficiência máxima foi de 0,13  $\text{cd/A}$  na densidade de corrente de 10  $\text{mA/cm}^2$ . Com o aumento da densidade de corrente a eficiência diminui tendendo a estabilizar-se após densidade de corrente de 80  $\text{mA/cm}^2$ .

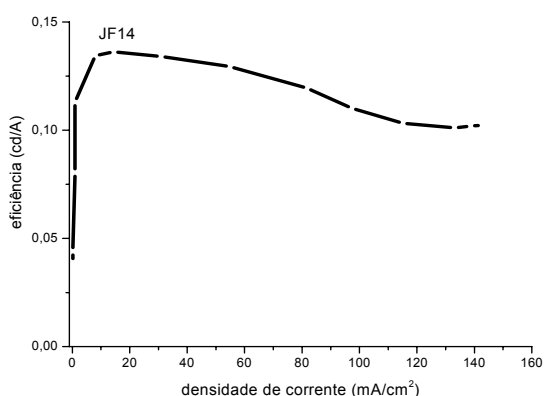


Figura 91: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF14.

Os espectros de EL dos dois dispositivos mostram que a região emissora é a mesma para ambos dispositivos, mas os perfis são diferentes revelando que a geração e o decaimento dos éxcitons ocorrem em lugares diferentes, fator que depende da quantidade de cargas injetadas. O material de menor *gap* de energia tende a capturar os portadores de carga, confinando os éxcitons no dopante, enquanto que um maior número de portadores de carga permite que éxcitons também sejam gerados na matriz com maior *gap* de energia.

### JF 15 – Lapps10:MEH-PPV:DCM (100:0,49:0,02)

A Figura 92 apresenta os espectros de emissão da composição JF15, tanto da solução  $10^{-5}$  molar quanto do filme. Há um pequeno deslocamento para o vermelho da emissão do Lapps10 e aparece a banda larga em 570 nm correspondente a emissão do componente que emite no vermelho.

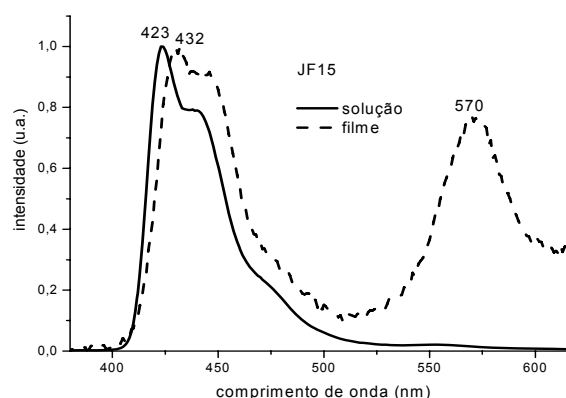


Figura 92: Espectro de emissão ( $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar e filme da composição JF15.

A Figura 93 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF15 obtida no dispositivo de configuração ITO/camada emissora/metálico.

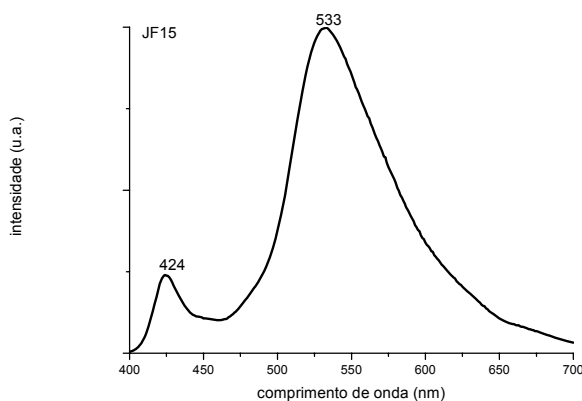


Figura 93: Espectro de eletroluminescência da composição JF15 em dispositivo simples.

Semelhante as outras composições, o espectro da eletroluminescência da JF15 no dispositivo simples, apresenta dois picos de emissão bem definidos: um pico de menor intensidade em 424 nm caracterizando a presença do Lapps10, e o pico em 533 nm, que pode ser atribuído tanto ao MEH-PPV quanto ao DCM,

indicando a ocorrência de transferência parcial de energia do Lapps10 para os dois emissores vermelhos, as coordenadas CIE desta emissão foram 0,33 e 0,52.

A Figura 94 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente em função da tensão obtidas do dispositivo simples contendo a composição JF15. O LED acendeu em 15 V e apresentou máxima luminância de 600  $\text{cd/m}^2$  em 19 V com densidade de corrente de 70  $\text{mA/cm}^2$ .

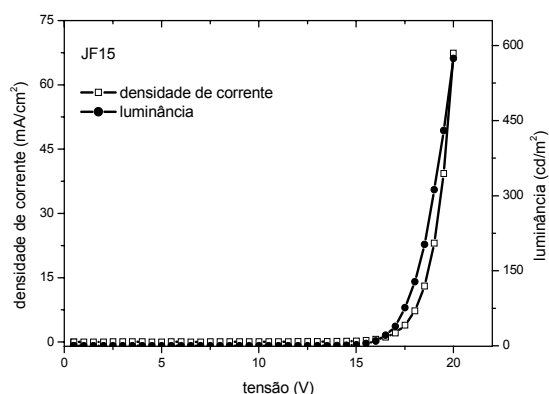


Figura 94: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF15.

Na Figura 95, é mostrado o espectro da composição JF 15 no dispositivo contendo a camada injetora de portadores de cargas.

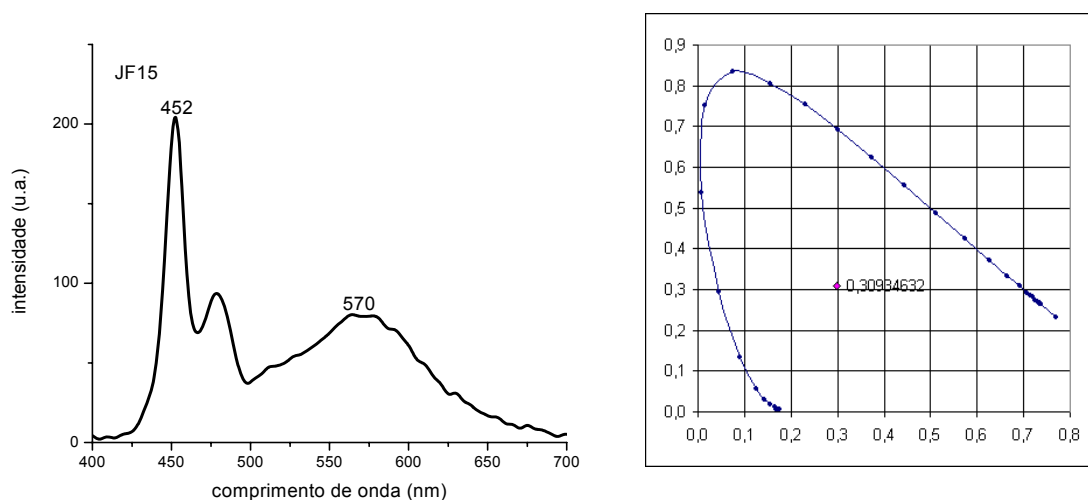


Figura 95: Espectro de eletroluminescência da composição JF15 no dispositivo e a curva de coordenadas CIE.

O perfil do espectro de eletroluminescência é semelhante aos perfis dos espectros das outras composições: aparece o pico da emissão característica do Lapps10 em 452 nm e a banda larga de emissão na região de 570 nm atribuída a emissão sobreposta do MEH-PPV e do DCM. A melhora da injeção de cargas possibilita a formação e o posterior decaimento dos éxcitons tanto na região da matriz (Lapps10) quanto nos dopantes. As coordenadas CIE apresentadas foram 0,30 e 0,31. Na Figura 96 são mostradas as curvas da luminância e da densidade de corrente em função da tensão, o dispositivo acendeu em 6 V apresentando máxima luminância de 36  $\text{cd/m}^2$  a 10 V e densidade de corrente de 84  $\text{mA/cm}^2$ .

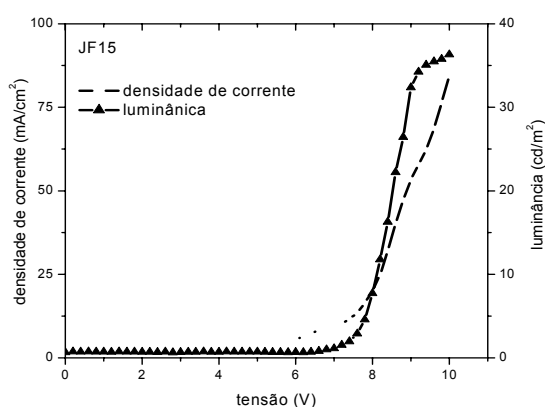


Figura 96: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF15.

Na Figura 97 é mostrada a curva da eficiência do dispositivo em função da densidade de corrente. O dispositivo apresentou eficiência máxima de 0,06  $\text{cd/A}$  próximo de 55  $\text{mA/cm}^2$ . A baixa eficiência é devido ao desbalanceamento entre injeção e transporte de buracos e elétrons.

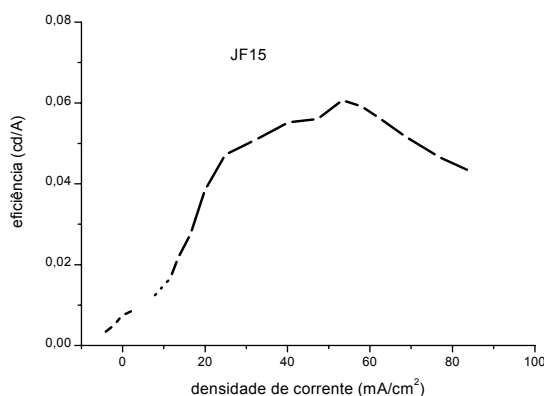


Figura 97: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF15.



### JF 16 – Lapps10:Lapps16 (100:10)

A composição JF16 não contém dopantes emissores no vermelho. Mesmo com apenas 10% de Lapp16, ocorre transferência total do Lapps10 para o Lapps16. O espectro da solução é idêntico ao espectro de emissão do Lapps16 puro, e o espectro de emissão no estado sólido apresenta um deslocamento para o vermelho e um ombro em 542 nm. Conforme já observado anteriormente, o Lapps16 apresenta forte tendência à agregação, sendo, portanto este ombro em 542 nm atribuído a emissão dos agregados, conforme mostrado na Figura 98.

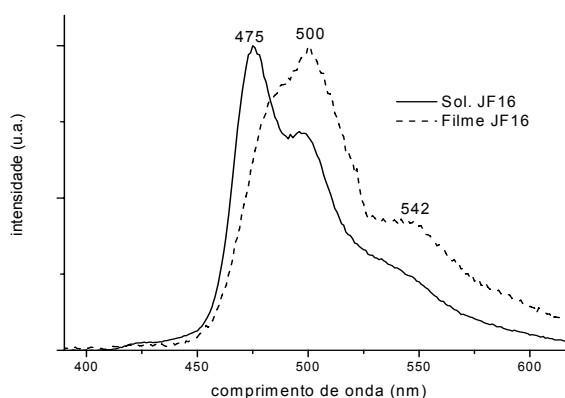


Figura 98: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$ ) em solução e filme do JF16.

A Figura 99 mostra o espectro da eletroluminescência da composição JF 16, observando grande transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16. Há um pico de pequena intensidade em 430 nm, correspondente a emissão do Lapps10, outro pico em 480 nm e um pico de maior intensidade em 518 nm, o espectro é muito semelhante ao espectro de eletroluminescência do Lapps16 puro<sup>26</sup>. As coordenadas CIE obtidas foram 0,30 e 0,50.

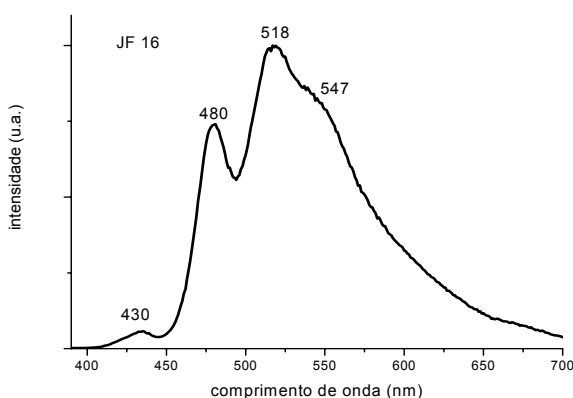


Figura 99: Espectro de eletroluminescência da composição JF16 obtida no LED simples.

A Figura 100 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente da composição JF16, o LED acendeu em 15 V e apresentou luminância máxima em  $150 \text{ cd/m}^2$  na tensão de 20 V e densidade de corrente  $150 \text{ mA/cm}^2$ .

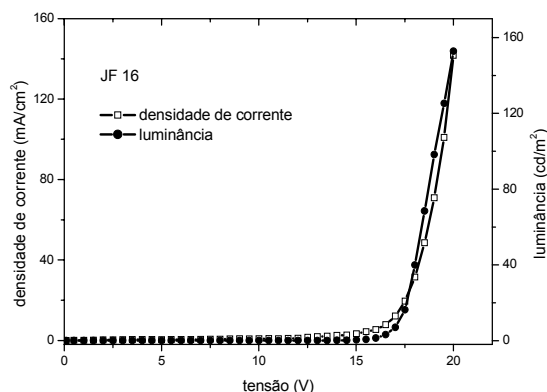


Figura 100: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF16.

A Figura 101 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF16 no dispositivo com camada injetora de portadores de cargas. Observa-se uma alteração no perfil do espectro, há um pico de maior intensidade em 492 nm, aparece outro pico de emissão em 530 nm e surge outro pico em 572 nm, atribuído a emissão de agregados. A emissão do Lapps10 está totalmente ausente, caracterizando uma total transferência de energia. As coordenadas CIE do espectro de eletroluminescência são 0,37 e 0,50.

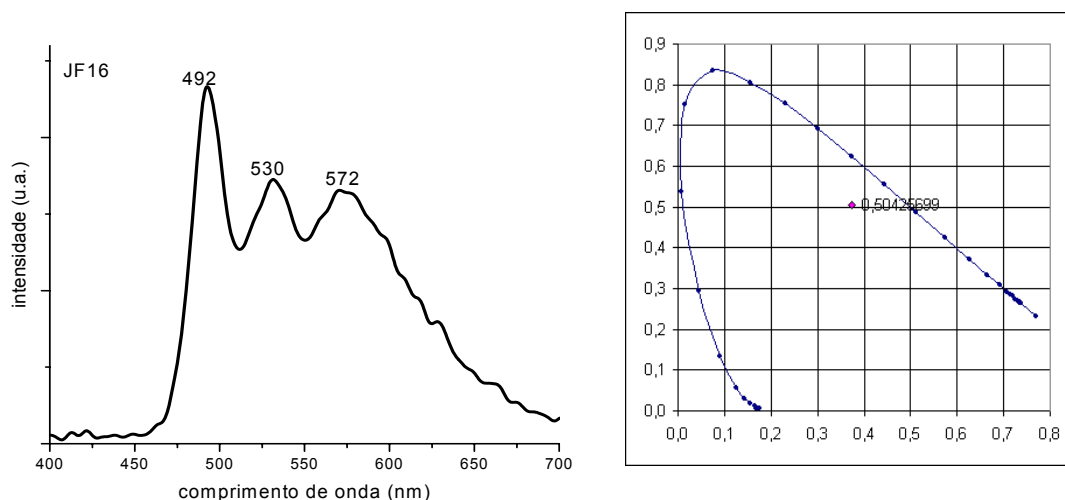


Figura 101: Espectro de eletroluminescência da composição JF16 no dispositivo com camada de PEDOT:PSS.

Na Figura 102 observam-se as curvas de luminância e densidade de corrente em função da tensão. O LED acendeu em 7 V, a luminância máxima foi de 41  $\text{cd/m}^2$  na tensão de 10 V e densidade de corrente de 17  $\text{mA/cm}^2$ .

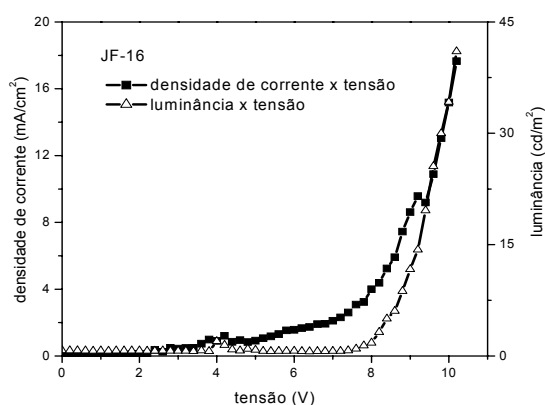


Figura 102: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF16.

A Figura 103 mostra a curva da eficiência em função da densidade de corrente, o LED apresentou uma eficiência máxima de 0,24  $\text{cd/A}$  com uma densidade de corrente de 11  $\text{mA/cm}^2$ , e praticamente manteve-se constante.

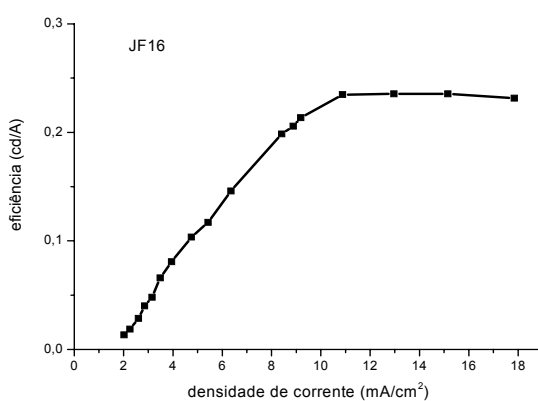


Figura 103: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF16.

### JF 17 – Lapps10:PMMA-co-PMMANT:Lapps16:MEH-PPV (100:40:0,01:0,20)

Na Figura 104 são mostrados os espectros de emissão da solução e do filme da composição JF17. Observando o espectro de emissão do filme, há uma alteração do pico de emissão do Lapps10 ocorrendo um pequeno deslocamento batocrômico.

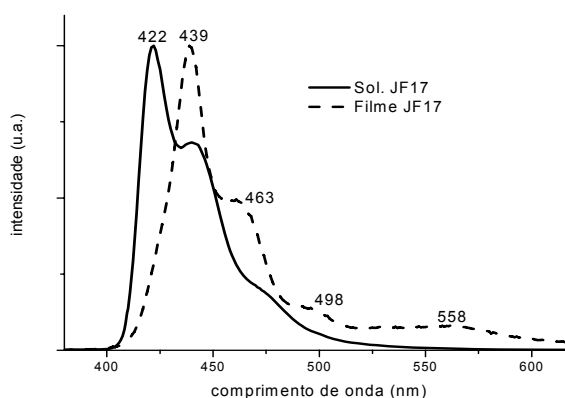


Figura 104: Espectro de emissão ( $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$ ) em solução  $10^{-5}$  molar e filme da JF17.

A composição JF 17 corresponde à composição JF14 acrescida do copolímero PMMA-co-PMMANT. A Figura 105 mostra o espectro de eletroluminescência da composição JF17 no dispositivo simples, onde aparece a emissão do Lapps10 no pico em 426 nm e uma banda larga de emissão com pico em 521 nm, atribuída ao MEH-PPV. Este espectro é semelhante ao espectro de eletroluminescência da composição JF 14, observando-se que este copolímero é composto por longos segmentos repetitivos de metacrilato de metila alternado por um mero de metacrilato de antracênica<sup>22</sup>. O metacrilato de metila representa uma região inerte, não emissiva, sua presença produz uma alteração na configuração do filme, as moléculas de MEH-PPV ficam parcialmente isoladas na matriz de Lapps10, dificultando parcialmente a transferência de energia, a emissão sofre um deslocamento hipsocrômico<sup>101, 102</sup>.

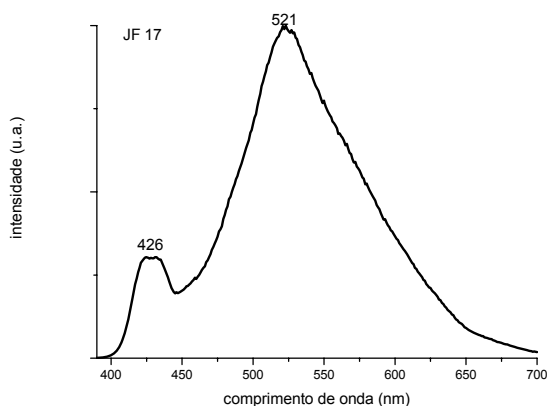


Figura 105: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 obtida através do LED simples.

As coordenadas CIE obtidas neste dispositivo foram 0,30 e 0,46, na Figura 106 são mostradas as curvas da luminância e da densidade de corrente em função da tensão. O dispositivo acendeu em 14 V e apresentou luminância máxima de 360  $\text{cd/m}^2$  na tensão de 16 V e densidade de corrente de 39  $\text{mA/cm}^2$ .

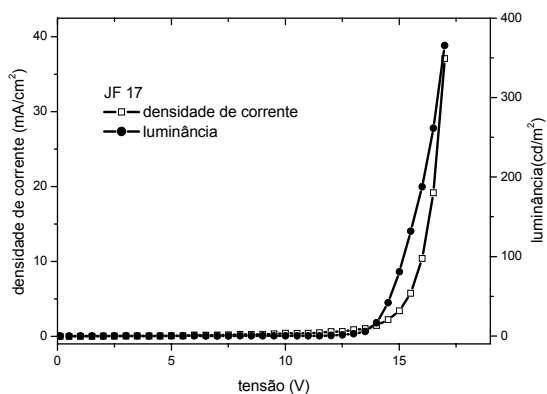


Figura 106: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF17.

A Figura 107 mostra o espectro de EL da composição JF17 no dispositivo com camada injetora de portadores de carga. Observa-se o pico em 451 nm correspondente a emissão do Lapps10 sobreposto a emissão dos grupos laterais de antracenila do copolímero e um pico de emissão em 515 nm correspondente a emissão do Lapps16. Como a quantidade de Lapps16 é muito pequena e sua emissão é relativamente forte, sugerindo que a presença do copolímero força o Lapps16 a permanecer concentrado em regiões de domínios<sup>105, 106</sup>. Há uma grande transferência de energia do copolímero para estas regiões contendo Lapps16.

Observa-se também no espectro de eletroluminescência um pico em 553 nm correspondente a emissão do MEH-PPV. As coordenadas CIE obtidas para esta emissão foram 0,29 e 0,38, próximo a região de emissão branca.

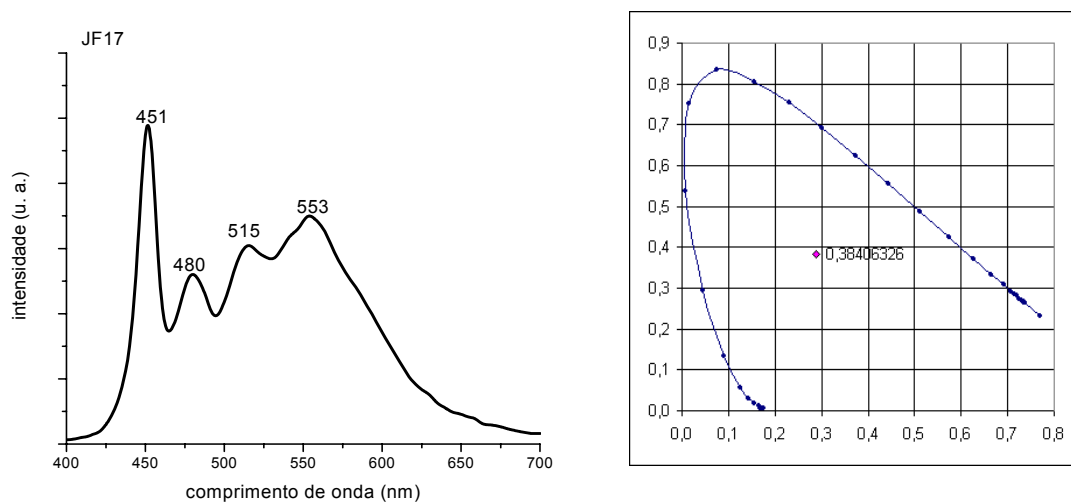


Figura 107: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 no dispositivo feito na USP-São Carlos.

A Figura 108 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente, o dispositivo acendeu em 4 V apresentou luminância máxima de 148  $\text{cd/m}^2$  em 6 V e densidade de corrente de 63  $\text{mA/cm}^2$ .

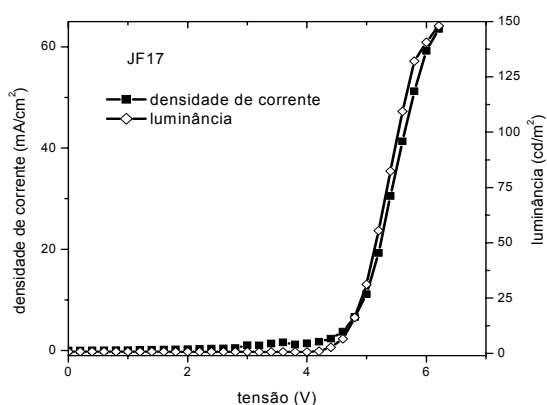


Figura 108: Curvas de densidade de corrente e luminância em função da tensão aplicada no dispositivo com a composição JF17.

Na Figura 109 é mostrada a curva da eficiência em função da densidade de corrente. O dispositivo apresentou máxima eficiência em  $20 \text{ mA/cm}^2$ , e em seguida mostra pequena queda na eficiência.

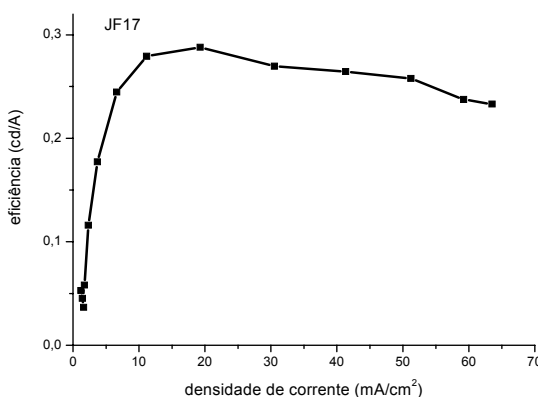


Figura 109: Eficiência em função da densidade de corrente aplicada no dispositivo com a composição JF17.

Foi realizado um estudo mais detalhado com a composição JF17, LEDs com diferentes camadas injetoras de portadores de carga foram confeccionados e estão sendo testados. A Figura 110 mostra o espectro de EL do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF17/BUTIL-PBD/AL, verificou-se que o perfil do espectro sofreu pequena alteração, os picos observados no espectro da Figura 107 estão presentes no espectro mostrado na Figura 110, mas há uma alteração na relação entre as intensidades destes picos. As coordenadas CIE obtidas foram 0,21 e 0,20.

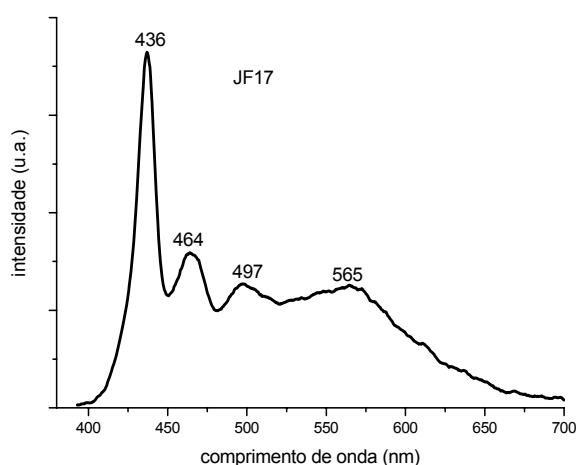


Figura 110: Espectro de eletroluminescência da composição JF17 no dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF17/BUTIL-PBD/AL..

A Figura 111 mostra as curvas de luminância e densidade de corrente correspondente a EL da figura 110. O dispositivo acendeu em 7 V, apresentando máxima luminância de 5,2 cd/m<sup>2</sup> em 15 V e densidade de corrente de 220 mA/m<sup>2</sup>.

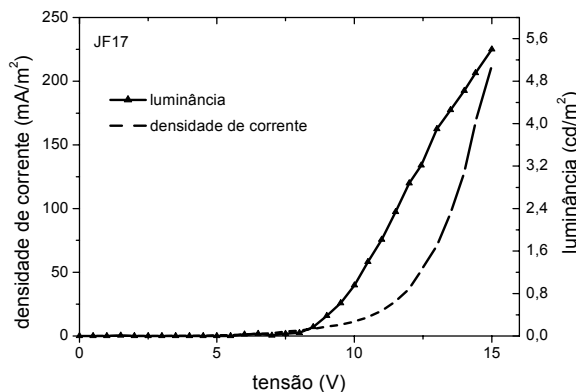


Figura 111: Curvas de luminância e densidade de corrente do dispositivo ITO/PEDOT:PSS/JF17/BUTiL-PBD/AL.

#### 6.4. Fluorescência resolvida no tempo

A análise das curvas de decaimento foi executada por rotinas não lineares que minimizam os parâmetros de acordo com o valor de  $\chi^2$ , quanto mais próximo da unidade, menor é o desvio em relação à linha base do instrumento. As curvas experimentais foram obtidas através de funções multiexponenciais, dadas por:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{(-t/\tau_i)} \quad (11)$$

onde  $\tau_i$  são as constantes de decaimento e  $a_i$  são fatores pré exponenciais que representam a população das espécies envolvidas nos decaimentos.

Os parâmetros ajustados são mostrados nas Tabelas 3 (solução 10<sup>-5</sup> molar) e 4 (filme), onde os fatores pré exponenciais são normalizados. O tempo de decaimento médio ( $\tau_m$ )<sup>107, 108</sup> foi calculado através da relação:

$$\tau_m = \frac{\sum_{i=1}^n a_i \tau_i}{100} \quad (12)$$



Tabela 3: Decaimento de fluorescência,  $\tau$  (ns), peso normalizado de cada componente de decaimento. (Solução  $10^{-5}$  molar)

Composição	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	$\tau_1$ (ns)	$a_1\%$	$\tau_2$ (ns)	$a_2\%$	$\tau_{médio}$ (ns)
Lapps10	380/425	0,45	59,39	0,81	40,61	0,60
	380/440	0,48	53,72	0,79	46,28	0,62
JF13 Lapps10:DCM:Complexo Európio 100:0,04:0,06	380/425	0,45	65,84	0,82	34,16	0,58
	380/440	0,47	73,74	0,88	26,26	0,58
JF14 Lapps10:Lapps16:MEHPPV 100:0,01:0,20	380/425	0,47	66,55	0,83	33,45	0,59
	380/440	0,56	89,58	1,06	10,42	0,61
JF15 Lapps10:MEHPPV:DCM 100:0,49:0,02	380/425	0,65	100	-	-	0,65
	380/440	0,42	40,16	0,73	59,84	0,60
JF16 Lapps10:Lapps16 100:10	380/470	0,81	49,73	1,17	50,27	0,99
	380/530	0,19	-	1,17	-	-
JF17 Lapps10:PMMA-co- PMMANT:Lapps16:MEHPPV 100:40:0,01:0,20	380/425	0,56	86,32	0,87	13,68	0,60
	380/440	0,57	92,83	1,05	7,17	0,60

A Tabela 3 mostra os tempos de decaimento de fluorescência obtidos das soluções  $10^{-5}$  molar do Lapps10 puro e das composições JF13 a JF17. A excitação foi em 380 nm, comprimento de onda de absorção do Lapps10 e analisados nas emissões 425 nm e 440 nm. Com exceção da composição JF16 que apresentou um tempo médio de decaimento de 0,99 ns, valor maior que o tempo médio obtido para o Lapps10 puro (0,60 ns), os tempos de decaimento dos polifluorenos em soluções diluídas variam na faixa de 80 ps a 5 ns<sup>51</sup>. Todas as outras composições apresentaram tempo médio muito próximo deste.

A quantidade de dopante (Lapps16) na composição JF16 é a maior (10% p/p) em comparação com todas as outras. O espectro de fluorescência desta composição revela total transferência de energia do Lapps10 para o Lapps16, os picos em 425

nm e 440 nm tomados como referências para as outras composições estão ausentes neste espectro. Indicando que tempo médio de 0,99 ns, é o tempo de decaimento das espécies emissoras no Lapps16.

A quantidade de cromóforos dopantes nas outras composições é muito pequena (menor que 1%), os espectros de fluorescência das soluções são praticamente iguais ao espectro do Lapps10 puro, todos os tempos de decaimento ficaram próximos a 0,60 ns.

Tabela 4: Decaimento de fluorescência,  $\tau$  (ns), peso normalizado de cada componente de decaimento. (Filme)

Composição	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	$\tau_1$ (ns)	$a_1\%$	$\tau_2$ (ns)	$a_2\%$	$\tau_{médio}$ (ns)
Lapps10	380/440	0,31	99,42	2,91	0,58	0,33
	380/550	0,38	79,87	4,82	20,13	1,27
JF13 Lapps10:DCM:Complexo Európio 100:0,04:0,06	380/440	0,14	99,78	1,43	0,22	0,14
	380/550	0,76	52,20	2,91	47,80	1,79
JF14 Lapps10:Lapps16:MEHPPV 100:0,01:0,20	380/440	0,15	99,46	5,63	0,54	0,18
	380/550	0,41	86,84	2,98	13,16	0,75
JF15 Lapps10:MEHPPV:DCM 100:0,49:0,02	380/440	0,27	100	-	-	0,27
	380/550	0,45	92,24	2,94	7,76	0,64
JF16 Lapps10:Lapps16 100:10	380/500	0,25	96,85	3,01	3,15	0,34
	380/550	0,30	83,38	3,11	16,62	0,76
JF17 Lapps10:PMMA-co- PMMANT:Lapps16:MEHPPV 100:40:0,01:0,20	380/440	0,28	96,94	4,73	3,06	0,42
	380/550	0,46	61,76	4,57	38,24	2,03

Na Tabela 4 são mostrados os tempos de decaimento de fluorescência do Lapps10 e composições JF13 a JF17 no estado sólido. A excitação foi no

comprimento de onda de absorção do Lapps10 (380 nm). Para emissão em 440 nm, o tempo médio de decaimento do Lapps10 puro foi de 0,33 ns, menor que o tempo obtido na solução, indicando que existem processos de desativação adicionais no estado sólido em comparação com os processos na solução. As composições JF13, JF14 e JF15 apresentaram 0,14 ns, 0,18 ns e 0,27 ns, respectivamente, neste comprimento de onda (440 nm). Estes tempos menores sugerem que além do processo de desativação intrínseco do estado excitado do Lapps10, outros processos de desativação estão ocorrendo, revelando uma significativa transferência de energia do Lapps10 para os dopantes.

No comprimento de onda de 440 nm, a composição JF17 apresentou um tempo de 0,42 ns, maior que o tempo de decaimento do Lapps10 puro, reforçando a hipótese de que o PMMA-co-PMMA serve como um bloqueador, separando o doador do aceptor, reduzindo a transferência de energia.

No comprimento de onda de emissão dos dopantes e ou espécies agregadas emissoras (550 nm) o tempo de decaimento do Lapps10 puro foi 1,27 ns, as composições JF14, JF15 e JF16 revelaram um tempo médio de 0,75 ns, 0,64 ns e 0,76 ns. Estes tempos menores que 1,27 ns (Lapps10) indicam ocorrência de transferência de energia do decaimento dos excimeros do Lapps10 para os dopantes, observa-se que as duas composições com Lapps16 apresentaram tempos iguais. Sendo a melhor transferência de energia na composição JF15.

A composição JF13 apresentou um tempo médio maior (1,17 ns) na emissão em 550 nm, este tempo maior foi atribuído a interferência do complexo de európio nos processos de desativação. Foi observado no espectro de EL das composições JF07, JF11 e JF13, todas contendo complexo de európio, que a emissão do Lapps10 apresenta maior intensidade em comparação com as emissões nas outras composições. Observou-se também que o pico do emissor vermelho sofre um deslocamento para a região de menores comprimentos de onda, sugerindo que há um impedimento na transferência de energia da matriz para o dopante vermelho (DCM ou MEH-PPV). O tempo de decaimento da composição JF17 no comprimento de onda 550 nm foi o maior de todos (2,03 ns). Na comparação desta composição com a JF14 (0,75 ns), cuja diferença é somente a presença do PMMA-co-PMMA, observou-se que tanto na emissão das espécies isoladas, quanto das espécies agregadas, o tempo de decaimento da JF17 foi maior, respaldando a hipótese do afastamento entre doador e aceptor.

## 7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi mostrado que a transferência de energia entre moléculas orgânicas com uma única camada emissora e um efetivo controle da concentração de dopante combinada com uma arquitetura aperfeiçoada do dispositivo, permite obter emissão branca (WOLEDs).

As propriedades fotofísicas das composições são governadas pela proximidade e distribuição dos dopantes na matriz Lapps10.

No estudo preliminar com soluções em várias concentrações e diversas combinações de materiais orgânicos emissor, observou-se que é possível obter transferência de energia entre os vários componentes. Porém, a concentração do emissor vermelho deve ser relativamente alta. Aumentando assim a probabilidade de uma molécula aceptora estar próxima de uma molécula doadora, uma distância menor que o raio de Förster.

No estudo da fotoluminescência no estado sólido, observou-se que a quantidade de dopante nas composições deve ser relativamente baixa. Pequena alteração na concentração produz mudanças significativas no espectro de emissão de PL. A transferência de energia é mais acentuada de modo que a concentração do emissor vermelho deve ser muito menor ( $< 10\%$ ) que a concentração do emissor azul.

É possível controlar o processo de transferência de energia entre a matriz e os dopantes. Pequenas alterações nas concentrações implicam em significativas modificações no processo de transferência parcial de energia e conseqüentemente o controle da intensidade dos respectivos picos de emissão para obtenção da luz branca.

Os espectros de PL das composições estudadas apresentaram perfil semelhante a PL do Lapps10 puro. Já os espectros de eletroluminescência variaram muito conforme a composição, revelando que além do processo de transferência de energia ocorrem outros processos de desativação do estado excitado do Lapps10, o que explica a grande diferença entre os espectros de PL e EL. Devido à existência destes processos adicionais de desativação, a quantidade de dopante no Lapps10 deve ser ainda menor ( $< 1\%$ ) para se obter emissão branca. A mesma composição que emite uma PL branca apresenta um forte deslocamento para o vermelho no espectro de EL.

O dopante vermelho tem menor gap de energia em relação ao gap do emissor azul. Estes emissores apresentam um LUMO relativamente baixo em comparação com a função trabalho do metal, facilitando a injeção dos portadores de carga neste componente, ocorrendo um confinamento destes portadores, intensificando a probabilidade da recombinação buraco-elétron no dopante. Isto explica o grande deslocamento batocrômico observado no espectro de EL dos dispositivos com pobre injeção de cargas. Estes dispositivos necessitaram de uma tensão maior para acender, reforçando a premissa de uma reduzida densidade de carga na camada emissora, os poucos portadores de carga são confinados no componente de menor gap, onde ocorre o decaimento dos éxcitons.

A camada injetora de cargas, PEDOT:PSS, aumenta a densidade de carga na camada emissora, a quantidade maior de elétrons e buracos facilita a formação de éxcitons tanto no dopante, quanto na matriz de Lapps10. Portanto a relativa intensidade da EL do emissor azul aumenta em comparação a emissão do dopante, resultando em um deslocamento para a região do azul.

A Figura 112 mostra no diagrama de cores a localização das coordenadas CIE obtidas para os LEDs que apresentaram emissão branca.

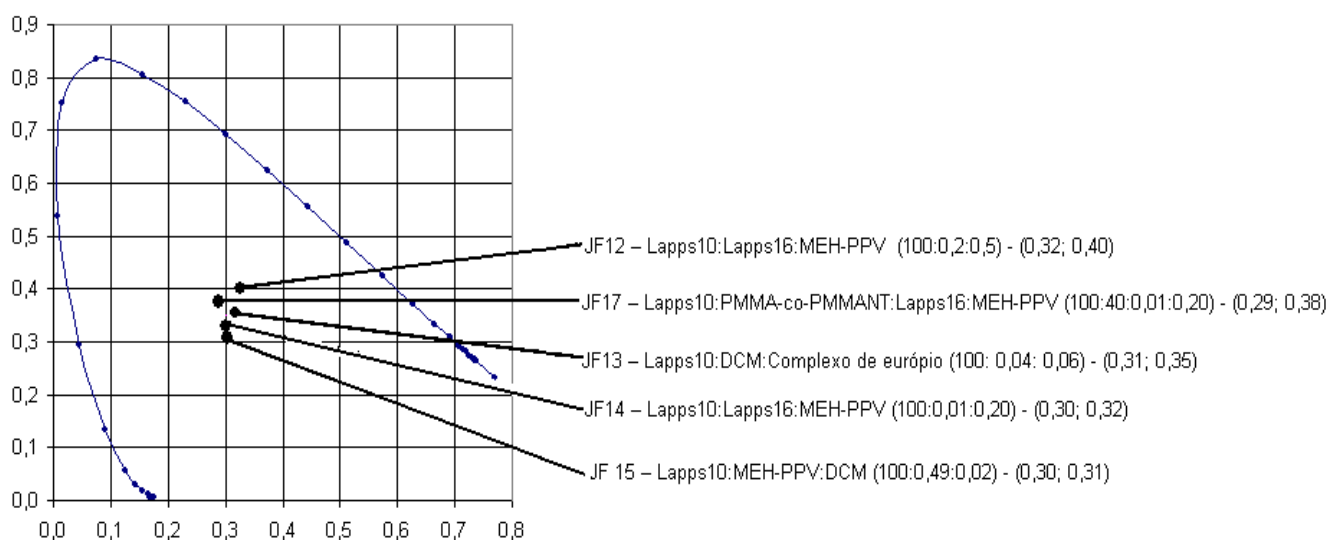


Figura 112: Localização das coordenadas CIE dos LEDs com emissão de luz branca e as respectivas composições.

Foram obtidas cinco composições cujos LEDs emitiram na região de luz branca. A composição JF12 apresentou uma banda alargada entre 400 nm e 700

nm. Enquanto que as composições JF13, JF14, JF15 e JF17 nos LEDs com camada injetora (PEDOT:PSS) e uma camada emissora de 70 nm de espessura mostraram um espectro com duas bandas, uma banda bem definida na região do azul e uma banda larga na região entre 500 nm e 700 nm. A cor da EL foi caracterizada de acordo com o padrão CIE, com ponto em duas dimensões de coordenadas (x, y), apresentando valores próximos às coordenadas do ponto branco 0,33; 0,33.

## 8. TRABALHOS FUTUROS

- Estudo detalhado da morfologia das várias composições.
- A partir das composições que resultaram em EL com emissão branca, produzir pequenas alterações na composição e analisar o efeito na eletroluminescência.
- Construir novos dispositivos com camadas injetoras variadas e realizar um estudo detalhado nas interfaces entre as camadas.
- Verificar a cor da emissão em função da variação da tensão.
- Construção de dispositivos emissores de luz branca com maior área emissora.
- Estudo do tempo de vida dos dispositivos.

## 9. REFERÊNCIAS

- [1] M Pope, H.P. Kallmann, P Magnante, J.Chem.Phys, 38 (1963) 2042
- [2] W. Helfrich, W.G. Schneider, Physical Review Letters, 14 (1965) 229
- [3] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Applied Physics Letters, 51 (1987) 913
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, Nature, 347 (1990) 539
- [5] L. Akcelrud, Electroluminescent Polymers. Prog. Polym. Sci. 28 (2003), 875.
- [6] S. Miyata, H.S. Nalma, Organic Electroluminescent Materials and Devices, Gordon and Breach Science Publishers, Tokio, 1997
- [7] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Homes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. dos Santos, J.L. Brédas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, Nature 397 (1999), 121.
- [8] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Science 270 (1995), 1789.
- [9] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Nature 376 ( 1995), 498.
- [10] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J.C. Hummelen, Adv. Funct. Mater. 11 (2001), 15.
- [11] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, Science 265 (1994), 1684.
- [12] Y. Yang, A.J. Heeger, Nature 372 (1994), 344.
- [13] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Science 280 (1998), 1741.
- [14] N. Tessler, G.J. Denton, R.H. Friend, Nature 382 (1996), 695.
- [15] F. Hide, B.J. Schwartz, M.A. DiazGarcia, A.J. Heeger, Chem. Phys. Lett. 256 (1996), 424.
- [16] M. Berggren, A. Dodabalapur, R.E. Slusher, Z. Bao, Nature 389 (1997), 466.
- [17] R. Gupta, M. Stevenson, M.D. McGehee, A. Dogariu, V. Srdanov, J.Y. Park, A.J. Heeger, Synth. Met. 102 (1999), 875.
- [18] B. Crone, A. Dodabalapur, Y.Y. Lin, R.W. Filas, Z. Bao, A. LaDuca, R. Sarpeshkar, H.E. Katz, W. Li, Nature 403 (2000), 521.
- [19] L. Ma, Y. Song, H. Gao, W. Zhao, H. Chen, Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 3762.
- [20] R. Toniolo, C. Lepienski, I. Hümmelgen, *Electronics Letters*, 40 (2004), 566.
- [21] A.M. Machado, J.D. Motta Neto, R.F. Cossiello, T.D.Z. Atvars, F.E. Karasz, L. Akcelrud, Polymer 46 (2005), 2452.
- [22] J.F. Deus, M.L. Andrade, T.D.Z. Atvars, L. Akcelrud, Chem. Phys. 297 (2004), 117.



- [23] J.F. Deus, W.A. Corradini, T.D.Z. Atvars, L. Akcelrud, *Macromolecules* 37 (2004), 6938.
- [24] P. Atkins, J. de Paula, J. Chemical Physics. Vol. 2. 7th edition. Oxford University Press, 2004, London UK.
- [25] A.M. Assaka, Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro – ópticos, Curitiba, 2006. Tese de Doutorado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- [26] A. Glogauer, Síntese e caracterização fotofísica de dois polímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco, tendo como unidade cromofórica o Fluoreno-Vinileno-Fenileno. Curitiba, 2004. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- [27] J. P. M. Serbena, Propriedades Elétricas de Blendas Moleculares de 4,7-bis(piridina-2-iletinil)-2,1,3-benzotiadiazol e tris-(8-hidróxidoquinolina) alumínio. Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Física – UFPR.
- [28] P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, L. S. Sapochak, D. M. McCarty, M. E. Thompson; *Appl. Phys. Lett.*, 65 (1994) 2922.
- [29] F. M. Nodari, Propriedades opto-elétricas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos em bicamadas. Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR.
- [30] R. Toniolo, Método de encapsulamento de dispositivos orgânicos usando o polímero poli-isobuteno e dispositivos chaveadores feitos em geometria de contatos co-planares. Curitiba 2005. Tese de Doutorado. Departamento de Pós-graduação em Física – UFPR.
- [31] C.A.M. Borges, Processos radiativos e não radiativos em polímeros conjugados emissores de luz, São Carlos, 2001. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física de São Carlos. SP
- [32] W.D. Callister, Ciência de Engenharia de Materiais: uma Introdução. 5 ed. 2002: LTC.
- [33] J.F. Rabek, Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers, John Wiley & Sons Ltda, Stockholm, cap. 1, 1987.
- [34] J.B. BirksIRKS, Photophysics of Aromatic Molecules. Willey - Interscience, London, 1970.

- [35] C.A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*. Amsterdam: American Elsevier, 1968.
- [36] L. M. Harwood, T. D. M. Claridge, *Introduction to Organic Spectroscopy* (Oxford Chemistry Primers, 1997).
- [37] Guillet, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. Cambridge University press. Cambridge, 1987.
- [38] T.D.Z. Atvars, C. Martelli, *Espectroscopia de Luminescência*, in [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com) (Acesso 20/02/2008)
- [39] R.H. Friend et al. *Electronic excitations in luminescent conjugated polymers*. *Solid State communications*. V. 102, 1997.
- [40] E. Talhavini, *Tese de Doutorado*, IQ – Unicamp, 2000.
- [41] W.A. Corradini, *Tese de Mestrado*, IQ – Unicamp, 1997.
- [42] E. Sabadini, *Tese de Mestrado*; IQ – UNICAMP, 1988.
- [43] A.T.R. WILLIAMS, S.A. Winfield, J.N. Miller, *Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer*, *Analyst* 108 (1983), 1067.
- [44] S. DHAMI, A.J. Mello, G. Rumbles, S.M. Bishop, D. Phillips, A. Beeby, *Phthalocyanine fluorescence at high concentration: dimers or reabsorption effect*, *Photochem. Photobiol.*, 61 (1995), 341.
- [45] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2001: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [46] M. Aguiar et al. *Journal of luminescence*, 96 (2001) 219.
- [47] E.J.W. List et al. *Chemical Physics Letters*, 325 (2000), 132.
- [48] S. Son et al. *Science*, 260 (1993), 376.
- [49] A. Marletta. *Processos ópticos de semi-orgânicos à base de polímeros emissores de luz*. São Carlos, 2001. *Tese de doutorado*, Instituto de Física de São Carlos, SP.
- [50] A. Marletta et al *Synthetic Metals*, 121 (2001), 1447.
- [51] H.P.M. Oliveira, R.F. Cossiello, T.D.Z. Atvars, L. Akcelrud, *Química nova*, 29 (2006), 286.
- [52] C.J. Yang, S.A. Jenekhe, *Supramol.Sci.* 1 (1994), 91.
- [53] D. Phillips, In *Polymer Photophysics*; Chapman and Hall, London, (1985), 22.
- [54] D.M. Roundhill, *Photochemistry and photophysics of metal complexes*, 1994, Plenum Press, Nova York;

- [55] D.L. Dexter, *The Journal of Chemical Physics*, 21(1953), 836.
- [56] [www.iq.usp.br/wwwdocentes/koiaraki/cluster/dimeros.htm](http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/koiaraki/cluster/dimeros.htm)(acesso 25/03/2008)
- [57] A. Marinari, J. Saltiel, *Mol. Photochem.* 7 (1976), 225.
- [58] J.M.G. Martinho, V.R. Pereira, G. Silva, J.C. Conte, *J.Photochem.* 30 (1985), 383.
- [59] A. Dogariu, D. Vacar, A.J. Heeger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Matter. Phys.* 58 (1998), 10218.
- [60] A. Köhler, D.A. dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.L. Brédas, A.B. Holmes, A. Kraus, K. Müllen, R.H. Friend, *Nature* 392 (1998), 903.
- [61] C.Y. Yang, F. Hide, M.A. Diaz-Garcia, A.J. Heeger, Y. Cao, *Polymer* 39 (1997), 2299.
- [62] J. Nelson, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002), 87.
- [63] G.B. Silva, L.F. Santos, R.M. Faria, C.F.O. Grae, *Physica B* 308 (2001), 1078.
- [64] M. Yan, L.J. Rothberg, E.W. Kwock, T.M. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), 1992.
- [65] D. Beljonne, J. Cornil, H. Sirringhaus, P.J. Brown, M. Shkunov, R.H. Friend, J.L. Brédas, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001), 229.
- [66] J.J.M. Halls, D.R. Baigent, F. Cacialli, N.C. Greenham, R.H. Friend, S.C. Moratti, A.B. Holmes, *Thin. Solid Films* 276 (1996), 13.
- [67] I.G. Romijn, W.F. Pasveer, H.C.F. Martens, H.B. Brom, M.A.J. Michels, *Synth. Met.* 119 (2001), 439.
- [68] I.D. Parker, *J. Appl. Phys.* 75 (1994), 1657.
- [69] I.J.S. Coelho, *Injeção e transporte de portadores em dispositivos optoeletrônicos orgânicos e inorgânicos*, Recife, 2005. Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em engenharia elétrica, Universidade Federal de Pernambuco.
- [70] A. Pron, P. Rannou, *Progress in Polymer Science*, 27 (2002), 135.
- [71] L.S. Hung, C.H. Chen, *Materials Science and Engineering*, 39 (2002), 143.
- [72] J.C. Scott, S. Karg, S.A. Carter, *Appl. Phys.* 82 (1997) 1454.
- [73] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* –John Wiley and Sons, New York, 1968, 3<sup>a</sup> ed.
- [74] A. R. Elsharkawi, K. C. Kao; *J. Phys.Chem.*, 38 (1977) 95.
- [75] R. Siegmair, *One-dimensional Metals, Physics and Materials Science*. VCH (1995).
- [76] A. J. Campbell, D. D. C. Bradley, D. G. Lidzey; *J. Appl. Phys.*, 82 (1997) 6326.

- [77] K. C. Kao, W. Hwang; *Electrical Transport in Solids*. Pergamon Press (1981).J.
- [78] E. M. Conwell, M. W. Wu; *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1867.
- [79] M. Dongge, I. A. Hümmelgen, B. Hu, F. E. Karasz; *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3181.
- [80] M. Dongge, I. A. Hümmelgen, X. Jing, Z. Hong, L. Wang, F. Wang; *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 312.
- [81] M. A. Baldo, S. R. Forrest; *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085201.
- [82] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, *Organic Electronics*, 4 (2003) 89.
- [83] S. Karg, M. Meier, W. Riess, *Journal of Applied Physics*, 82 (1997) 1951.
- [84] E. Etteedgui, H. Razafitrimo, Y. Gao, B.R. Hsieh, *Applied Physics Letter*, 67 (1995) 2705.
- [85] Various approaches to white organic light emitting diodes and their recent advancements Dipti Gupta, M. Katiyar, Deepak - Indian Institute of Technology Kanpur - *Optical Materials* 28 (2006) 295.
- [86] <http://www.di.ubi.pt/~pmoura/ensino/tm0405/Cor.pdf> (acesso 20/02/2007)
- [87] Yoshi Ohno IS&T NIP16 Conference, Vancouver, Canada, Oct. 16-20, 2000.
- [88] M. Mazzeo, J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, *Physica E*. 13 (2002) 1243.
- [89] M. Mazzeo, D. Pisignano, F. Della Sala, J. Thompson, R.I.R. Blyth, M. Anni, G. Gigli, R. Cingolani, G. Sotgiu, G. Barbarella, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 334.
- [90] M. Mazzeo, D. Pisignano, L. Favaretto, G. Sotgiu, G. Barbarella, R. Cingolani, G. Gigli, *Synth. Met.* 139 (2003) 675.
- [91] C.W. Wessner, Partnership for Solid-State Lighting, National Academy of Sciences, *OLEDs for General Illumination*, (2003) 72.
- [92] V.A.F. Deichmann, Comportamento de íons Eu (III) Ligados a Poli(Bipiridil-alt-1,4-Dihexiloxi-benzenol)Diil, e em misturas com polivinilcarbazol. Curitiba, 2005. Dissertação de Mestrado. Departamento de Pós-graduação em Química – UFPR.
- [93] R.F. Bianchi, Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. São Carlos, 2002. Tese doutorado, Universidade de São Paulo.
- [94] W. Kern, Purifying Si and SiO<sub>2</sub> with hydrogen peroxide, *Semiconductor International* 94, (1984).

- [95] J.S. Kim, M. Granatrröm, R.H. Friend, N. Johansson, W.R. Salaneck, R. Daik, J. Feast, F. Cacialli, J. Appl. Physics, 84 (1998) 6859.
- [96] C.A. Sassaki, Estudos de filmes finos de  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  por evaporação reativa, Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica – USP (1989).
- [97] L. Ding, F.E. Karasz, J. Appl. Phys. 96 (2004) 2272.
- [98] <http://www.lcs.poli.usp.br/~gstolfi/ptc2547downloads.html> (acessado 12/02/2006)
- [99] M. Leclerc, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 39 (2001) 2867.
- [100] N.H. Cho, D.Y. Kim, J.K. Kim, C.Y. Kim, Synth. Met. 91 (1997) 293.
- [101] A. Donat-Bouillud, I. Lévesque, Y. Tao, M. D'lorio, S. Beaupré, P. Blondin, M. Ranger, J. Bouchard, M. Leclerc, M. Chem. Mater. 12 (2000) 1931.
- [102] H.N. Sung, Y.K. Tzu, Materials Chem and Phys. 106 (2007) 70.
- [103] J.R. Tozoni, T.J. Bonagamba, T.D.Z. Atvars, B. Nowacki, L. Akcelrud, Macromolecules submitted for publication.
- [104] T.W. Lee, J.H. Park, O.O. Park, J. Lee, Y. C. Kim, Optical Materials 30 (2007) 486.
- [105] H.L. Chou, S.Y. Hsu, P.K. Wei, Pollymer, 46(2005) 4967.
- [106] J.W. Yu, J.K.Kim, D.Y.Kim, C.Kim, N.W. Song, D. Kim, Current Aplied Physics 6 (2006) 59.
- [107] H.Y. Byun, I.J. Chung, H.K. Shim, C.Y. Kim, Macromolecules, 37 (2004) 6945.
- [108] H.Y. Byun, I.J. Chung, H.K. Shim, C.Y. Kim, Chemical Physics Letters, 393 (2004) 197.
- [109] F. Li, J. Lin, L. Feng, G. Cheng, H. Liu, S. Liu, L. Zhang, X. Zhang, S.T. Lee, Synthetic Metals, 139 (2003) 341.
- [110] J. Matsui, M. Mitsuishi, T. Miyashita, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 2468.
- [111] E. R. Simas, M. H. Gehlen, A. Glogauer, L. Akcelrud, J. Phys. Chem. A, 112 (2008) 5054.